UNIVERSITATEA "Al. I. CUZA" IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE

PROCESE DE DEGRADARE CHIMICĂ ÎN SERIA SULFURILOR METALICE

Conducător științific
Prof. dr. Ioan BERDAN

Doctorand
Paul CHIRIȚĂ

IAȘI
2001

Cuprins

I. Degradarea sulfurilor metalice 3

II. Degradarea oxidativă a piritei. Importanța speciilor cu sulf 6

II.1. Influența oxidantului și a pH-ului asupra procesului de oxidare a piritei 12

II. 2. Anioni sulfoxi intermediari 15

II. 3. Oxidarea piritei 18

II.4. Oxidarea sfaleritei 25

II.5. Influența proprietăților magnetice 26

II.6. Influența agenților de chelatizare asupra procesului de degradare oxidativă a piritei 28

II.7. Influența conținutului de metale urmă asupra vitezei de degradare oxidativă a piritei cu fier feric 31

III. Mecanismul reacției de degradare oxidativă a piritei 33

III.1. Mecanismul de acțiune oxidantă a fierului feric 35

III.2. Mecanismul de degradare oxidativă prin oxigen molecular 46

III.3. Acțiunea reducătoare a cromului bivalent 48

IV. Degradarea pirotinei în condiții acide 50

IV. 1. Factori care afectează durata perioadei de inducție 53

IV.2. Dizolvarea pirotinei la 40°C 59

IV.3. Dizolvarea neoxidativă a pirotinei 60

IV.4. Energia de activare 61

IV.5. Degradarea oxidativă a pirotinei 62

IV.6. Dizolvarea pirotinei preexpuse la aer în soluții de acid clorhidric 65

IV.7. Dizolvarea pirotinei în condiții reducătoare. Efectul speciei Sn(II) 68

Bibliografie 70

I. Degradarea sulfurilor metalice

Sulfurile pot fi considerate ca săruri care provin de la acidul sulfhidric, H_2S, deși nu toate prezintă caracter de săruri.

Sulfurile monometalice conțin pe lângă sulf, un singur element de altă natură (metal sau semimetal). Sulfurile polimetalice, care pot fi naturale sau obținute în laborator, conțin un număr mai mare de metale și/sau semimetale. Dintre acestea, unele, cum ar fi $CuFeS_2$, $CuM^{III}S_2$ (M^{III}=Ga, In, Tl, Al), conțin metale sub formă de unități cationice, ca și oxizii micști și pot fi denumite sulfuri mixte.

În afară de tipurile menționate, mai există o categorie de sulfuri în care sulful își păstrează forma catenară existentă în sulful elementar și apare sub formă de anion S_x^{2-}. Acest anion poartă denumirea de anion polisulfură iar combinațiile sunt polisulfuri. Se cunosc polisulfuri pentru metalele alcaline și alcalino-pământoase precum și pentru o serie de metale de tip p și d.

Având în vedere caracterul reducător al ionului sulfură, S^{2-}, sulfurile pot lua parte la o serie de procese redox.

Pe de altă parte, cum sulfurile provin de la un acid slab, H_2S, acestea pot participa la reacții de hidroliză și descompunere în prezența apei și acizilor tari.

În cazul primei categorii de reacții, natura produșilor de oxidare depinde în cea mai mare măsură de tăria oxidantului, pH și temperatură.

Procesul de *degradare a sulfurilor metalice* implică dizolvarea hidrolitică și/sau oxidarea pe când alte tipuri de materiale suferă o dizolvare simplă. Solubilitatea sulfurilor minerale este foarte mică, dar ele sunt instabile în mediu apos unde sunt expuse unor oxidanți precum oxigenul dizolvat (O.D.) sau fierul feric (Fe(III)).

Degradarea sulfurilor metalice este un proces complex care implică mai multe etape distincte în desfășurarea ei. Diferite poziții active din structura sulfurilor reacționează cu soluțiile și simultan se produc procese de hidratare, hidroliză sau reacții de oxidare. Fiecare dintre aceste reacții influențează și este influențată de chimia și structura interioară și de suprafață a sulfurii. Mai mult, fiecare dintre aceste reacții paralele influențează în mod implicit transportul reactivilor spre și dinspre pozițiile reactive.

Din aceste motive întodeauna este corect să se trateze problema procesului de degradare a sulfurilor metalice atât din punct de vedere al structurii fazei solide (sulfura metalică) cât și din punct de vedere al chimiei fazei solide și soluției de degradare.

Degradarea pirotinei și mai ales a piritei este procesul cel mai studiat din cadrul acestui domeniu de cercetare. Mecanismele proceselor de degradare la care pot fi supuse aceste două sulfuri constituie modele excelente, care poate fi folosite cu succes și în alte cazuri. Din acest motiv în capitolele următoare se va discuta pe larg procesul de degradare oxidativă pentru pirită și procesul de degradare oxidativă și hidrolitică a pirotinei.

Clarificarea procesului de dizolvare chimică a sulfurilor minerale este importantă atât pentru elucidarea proceselor de natură minerală cât și pentru evaluarea impactului său asupra deșeurilor minerale rezultate din diverse exploatări. Sulfurile de fier se găsesc de obicei în asociație cu alte sulfuri metalice (Zn, Pb, Cd), cu cărbunii sau minereurile de aur. Acestea reacționează și se dizolvă în timpul măcinării și în timpul separării prin flotație (RICHARDSON, 1995). Separarea minereurilor aurifere în condiții acide este de asemenea rezultatul dizolvării sulfurilor minerale (PETERS, 1992).

Deșeurile de mină sunt bogate în pirotină și pirită ce sunt principalele substanțe responsabile de acidifierea mediului la valori de pH mai mici de 3. Degradarea acestor minerale conduce la eliberarea în soluțiile naturale a unor impurități toxice cum ar fi arseniul și metalele grele (PRATT ș.a., 1994b). Stabilirea condițiilor dizolvării sulfurilor este, din aceste motive, esențială pentru remedierea acțiunii deșeurilor rezultate în exploatări.

II. Degradarea oxidativă a piritei. Importanța speciilor cu sulf

Elucidarea procesului de degradare oxidativă a sulfurilor minerale constituie obiectivul central al unui mare număr de teme de cercetare cu caracter economic și de mediu, incluzând aici ciclul biogeochimic al sulfului, oxigenului, carbonului, fierului și al altor metale, problemele ecologice legate de bacteriile ce au capacitatea de a oxida fierul și sulful, precum și procesele de îmbogățire a minereurilor de sulfuri.

Scurgerile acide rezultate în urma oxidării piritei reprezintă un proces important care contribuie la deteriorarea sistemelor apoase naturale. Această problemă a stimulat foarte multe cercetări în vederea stabilirii vitezei de oxidare a piritei. Investigațiile anterioare LOWSON (1982), NORDSTROM (1982) au reușit să conducă la vitezele maxime de reacție și/sau condițiile optime necesare pentru oxidarea rapidă a piritei. Este general acceptat că la pH coborât bacteriile sunt responsabile de rapida acidifiere a apelor de suprafață și de adâncime asociată cu oxidarea mediilor piritice (NORDSTROM, 1982). Oricum, procesele care fac ca mediile inițial neutre să devină acide nu sunt încă pe deplin cunoscute.

Spre exemplu, NICHOLSON ș.a. (1988) și-au propus măsurarea vitezei de oxidare a piritei într-o soluție tampon carbonat și determinarea factorilor predominanți care controlează viteza de degradare. În particular, studiul lor se aplică scurgerilor acide din zona uzinei metalurgice de uraniu din jurul Lacului Elliot, Ontario.

În scopul deslușirii procesului de oxidare al sulfurilor minerale, MOSES ș.a. (1987) realizează un studiu asupra efectului pe care îl exercită modul de pregătire a probelor de pirită supuse oxidării, precum și o monitorizare experimentală a distribuției anionilor sulfoxi ce apar ca

intermediari (sulfit, SO_3^{2-}, tiosulfat, $S_2O_3^{2-}$, și politionați, $S_nO_6^{2-}$, n=4, 5 și 6) în condițiile unui pH cuprins între valorile 2 și 9. Ei compară acțiunea oxigenului dizolvat (O.D.) cu a Fe(III).

Ecuațiile (1) și (2) ilustrează reacțiile globale ale piritei cu O.D. și Fe(III)

$$FeS_{2(s)} + 7/2O_{2(aq)} + H_2O \rightarrow Fe(II) + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (1)$$

$$FeS_{2(s)} + 14Fe(III) + 8H_2O \rightarrow 15Fe(II) + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \qquad (2)$$

Producerea ionului sulfat prin oxidarea sulfurilor necesită transferul a 7 sau 8 electroni per atom de sulf, totul depinzând dacă avem o di- sau monosulfură. Din moment ce reacțiile elementare sunt limitate la un transfer de unul sau cel mult doi electroni (BASOLO și PEARSON, 1967), reacția globală de oxidare a sulfurilor minerale trebuie să implice câțiva pași, în care apar compuși ai sulfului în stări de oxidare intermediare.

LOWSON (1982) a studiat îndelung oxidarea sulfurilor minerale (OSM). GOLDHABER (1983) urmărește producerea anionilor intermediari sulfoxi (sulfit, tiosulfat și politionați) în timpul oxidării piritei în soluții saturate cu oxigen la un pH cuprins între 6 și 9. S-au supus observației speciile sulfoxi în scopul stabilirii dependenței față de pH a vitezei de oxidare la sulfat în fază omogenă. Mai mult, s-a sugerat că viteza de oxidare a piritei este controlată de către procesele de suprafață care au loc după adsorbția moleculelor de O_2. Observațiile asupra scăderii vitezelor de producere a speciilor solubile cu sulf și examinarea microscopică a particulelor folosite, sugerează o dezvoltare a produșilor de reacție pe suprafață. Acest înveliș superficial (ipotetic) inhibă adsorbția oxigenului și produce o modificare a vitezei de reacție, de la una controlată de procesele chimice, la una controlată de procesele de suprafață.

McKIBBEN (1984) oxidează pirita într-un domeniu de pH cuprins între 1 și 4 cu oxigen dizolvat, apă oxigenată (H_2O_2) și Fe(III). Datele de viteză corespund unor ecuații radicalice atât pentru oxigenul dizolvat cât și pentru Fe(III). S-a observat că legea de viteză corespunzătoare procesului cu oxigen dizolvat este independentă de pH, în moment ce legea de viteză corespunzătoare procesului cu Fe(III) este invers proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației ionilor de hidrogen, $[H^+]$. Legea de viteză corespunzătoare oxigenului dizolvat poate fi explicată de un mecanism ce implică adsorbția moleculelor de oxigen dizolvate, reducerea lor de către apă și formarea H_2O_2, urmată de oxidarea piritei cu apa oxigenată astfel formată, cu etapa determinantă de viteză dată de procesul de oxidare. Legea de viteză corespunzătoare Fe(III) a fost atribuită unui mecanism care implică adsorbția Fe(III), transferul electronic, disocierea complexului superficial și desorbția complexului superficial, cu etapa determinantă de viteză procesul de desorbție. Singurii intermediari sulfoxi observați în condițiile corespunzătoare unui pH de 3,6 și unor condiții de saturare cu oxigen au fost politionații, specii ce ating o concentrație mai mică de 10% din cantitatea totală de sulf (ΣS). Autorii au pus la punct și o metodă de pregătire a unei pirite de mare puritate. Examinarea suprafeței cu microscopul electronic cu baleaj, înainte și după oxidare arată, că atacul oxidativ asupra suprafeței nu s-a realizat uniform.

WIERSMA și RIMSTIDT (1984) oxidează pirita și marcasita la un pH cu valoarea 2 și urmăresc scăderea în potențialul redox ca urmare a consumului de Fe(III). Datele lor corespund unei legi de viteză de ordinul întâi în raport cu Fe(III), deși constanta de viteză scade cu creșterea concentrației inițiale a Fe(III). Ei au realizat de asemenea măsurători ale suprafeței specifice a materialelor inițiale și au arătat că este important să facem corecții atunci când comparăm reactivitatea

probelor care prezintă diverse texturi de suprafață. În momentul în care se normalizează vitezele corespunzător unei suprafețe specifice uniforme, ei detectează o corelație între viteze, originea și tipul mineralelor, dar diferențele între diversele grupe sunt mici. Datorită diverselor valori pe care le poate lua suprafața specifică a mineralelor, această corelație nu poate fi utilizată pentru prescrierea unui ordin de reactivitate în mediul înconjurător.

TAYLOR ș.a. (1984a, b) pun la punct studii cu izotopi pentru urmărirea oxidării piritei în laborator în condiții analoage apelor de scurgere miniere. Ei demonstrează că aproape nici o specie cu sulf nu se regăsește în procesele de OSM. Printre alte concluzii, ei sugerează că din moment ce anionii intermediari sulfoxi sunt implicați în mecanismul de reacție, ei trebuie să posede un timp scurt de viață în amestecul reactant. Rezultatele studiilor cu izotopi ai oxigenului arată că în procesele de OSM din mediile abiotice apoase, în condițile unui pH coborât, apa este principala sursă de oxigen din anionii sulfoxi, și nu oxigenul dizolvat. Acest fapt indică marea importanță a reacției (2) în raport cu (1) și sugerează că moleculele de apă trebuie să joace un rol cheie în oricare mecanism. Extrapolarea acestor concluzii, pentru cazul unui pH neutru, nu este pe deplin justificată de datele existente și vor trebui realizate multe experimente pentru a demonstra acest punct de vedere. Experimentele cu urme de ^{18}O executate de BAILEY și PETERS (1976) au arătat de asemenea că apa constituie sursa pentru oxigenul speciilor sulfoxi. Trebuie specificat că, experimentele lor se execută la temperaturi ridicate și presiuni corespunzătoare degradărilor din metalurgie, și din acest motiv rezultatele nu se pot extrapola la procesele de degradare corespunzătoare condițiilor ambiante.

În acord cu cercetările citate mai înainte, este general recunoscut că în procesul de OSM, mecanismul este controlat de către reacțiile de

suprafață. Alte detalii în legătură cu mecanismul, în special cu identitatea agentului oxidant și etapa determinantă de viteză nu sunt încă cunoscute. Oxidarea sulfului piritic prin intermediul O.D. sau Fe(III) va urma mecanisme de reacție superficiale diferite, și fiecare va necesita surse de oxigen diferite pentru produsul SO_4^{2-}. Dacă Fe(III) în procesul de oxidare al FeS_2 joacă rol de agent de oxidare, rolul O.D. în același proces poate fi limitat la reacția (3), care generează Fe(III)

$$Fe^{2+} + 1/4O_{2(aq)} + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1/2H_2O \qquad (3)$$

Reacția (3) este deja cunoscută drept o reacție determinantă de viteză pentru oxidarea piritei la pH 2, deoarece este mai lentă decât reacția (2) (SINGER și STUMM, 1970). De asemenea, dacă Fe(III) constituie un oxidant direct, se demonstrează rolul apei ca reactant direct așa cum a arătat TAYLOR ș.a. (1984a, b). Pe de altă parte, aceste rezultate sunt în concordanță cu mecanismul electrochimic în care electronii sunt cedați de pe catod pe suprafața mineralului de unde ei reduc O.D. (reacțiile (4) și (5); BAILEY și PETERS, 1976):

$$FeS_{2(s)} + 8H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15e^- \qquad (4)$$

$$1/4O_{2(aq)} + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2H_2O \qquad (5)$$

Stoechiometria reacțiilor (1) și (2) este în relație algebrică cu combinarea reacțiilor (3) - (5). Din acest motiv, stoechiometria globală a oxidării piritei poate fi reprezentată de reacțiile (1) și (2), dar nici una din ecuații nu redă condițiile care determină importanța O.D. și Fe(III) ca oxidanți ai piritei. Faptul că agentul oxidant nu a fost identificat constituie o problemă în puțin studiatele condiții din jurul pH-ului neutru, unde slaba solubilitate a Fe(III) și oxidarea relativ rapidă a Fe(II) sunt opuse celor găsite în condițiile unui pH coborât, unde procesul de oxidare a piritei a fost îndelung studiat. De fapt, SMITH ș.a. (1976) consideră că O.D. este specia ce controlează oxidarea piritei în condițiile unui mediu neutru, deoarece Fe(III) are o solubilitate mică. Totuși, în

ciuda micii sale solubilități, Fe(III) încă poate juca rolul agentului oxidant în condițiile unui pH neutru, concentrația Fe(III) corespunzătoare stării staționare este menținută prin însumarea Fe(III) rezultat la oxidarea Fe(II), dizolvarea Fe(III) solid și consumul de Fe(III) la oxidarea piritei. Mecanismul de reacție a putut fi mult mai bine înțeles numai după compararea celor doi oxidanți în condiții neutre de pH și identificarea adevăratului agent de oxidare.

II.1. Influența oxidantului și a pH-ului asupra procesului de oxidare a piritei

Curbele ce redau concentrația sulfului total (ΣS) funcție de timp în experimentele unde s-a utilizat O.D. drept agent oxidant, pentru valorile de pH de 2, 5, și 8, sunt liniare (Fig. 1). După cca. două ore de oxidare, sulfatul este singura specie sulfoxi observată.

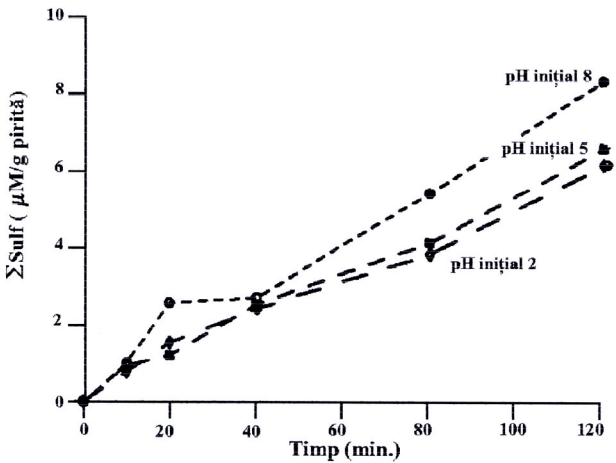


Fig. 1. Concentrația sulfului total în soluțiile saturate cu oxigen.

Concentrațiile sulfului total (ΣS) și sulfatului observate în soluțiile saturate în Fe(III) și condiții anaerobe (Fig. 2) sunt aceleași deoarece nu s-au identificat în aceste sisteme anioni sulfoxi, excepție urmele de sulfit găsite într-un singur experiment (pH 9). În toate aceste sisteme, există inițial creșteri rapide în concentrație a speciei sulfat, urmate de o micșorare a vitezei de creștere. Experimentele cu O. D. sunt fundamental diferite de experimentele ce implică Fe(III) drept oxidant, în sensul că

primele sunt în permanență deschise în raport cu oxidantul, pe când experimentele ce implică Fe(III) sunt închise. Deși prezența oxhidroxizilor Fe(III) nu poate constitui o sursă continuă pentru Fe(III) apos, rezultatele arată că viteza cu care Fe(III) apos devine disponibil pentru oxidarea piritei este mai mică decât viteza cu care pirita, prin oxidare, consumă Fe(III) apos. Rezultatele experimentale arată de asemenea că orice reacție care presupune implicarea piritei și oxihidroxidului-Fe(III) (adică o reacție între două faze solide) să fie mai lentă decât reacția în mediu apos dintre Fe(III) și pirită.

Datorită faptului că nu există o dependență liniară clară pentru scăderea concentrației oxidantului, vitezele de producere a sulfatului din experimentele cu Fe(III) (Tabelul 1) s-au estimat din datele inițiale: Experimentul 4 de la t(0) la t(5 minute), Experimentul 1 și 3 de la t(0) la t(10 minute) și Experimentul 2 de la t(0) la t(40 minute) (probele de la t(10 minute) și t(20 minute) din experimentul 2 au fost pierdute în timpul analizei).

Tabelul 1. Vitezele de producere a ionilor sulfoxi. Cazul soluțiilor saturate în Fe(III).

Experimentul	pH-ul inițial	($\mu M\ min^{-1}$)* SO_4^{2-}	ΣS
4	2,27	5,28	5,28
3	5,17	0,069	0,069
2	7,76	0,062	0,062
1	9,03	0,698	0,698

*viteze bazate pe 1 g de mineral în 300 ml soluție

Deoarece avem o cantitate necunoscută de oxihidroxid-Fe(III) dizolvat în timpul fiecărui experiment, nu se poate calcula un bilanț masic între Fe(III) consumat și sulful dizolvat produs.

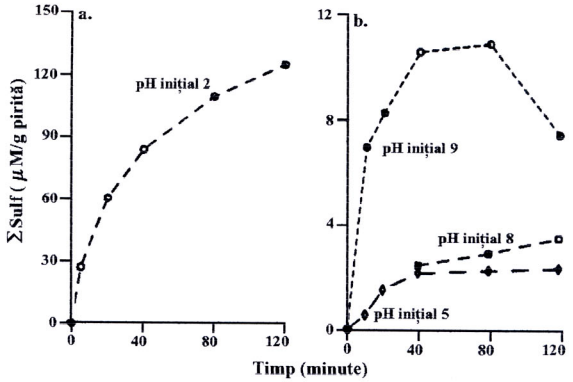


Fig. 2. Concentrația sulfului total în soluțiile saturate în Fe(III). a. Experimentul 4. b. Experimentele 3,2 și 1.

Comportamentul pH-ului experimentelor este prezentat în Fig. 3. Sistemele saturate cu O.D. prezintă în general o rapidă scădere a pH-ului, urmată de o creștere graduală. Sistemele saturate în Fe(III), în care s-a pornit de la un pH inițial de 5 sau 8 prezintă o creștere graduală a pH-ului.

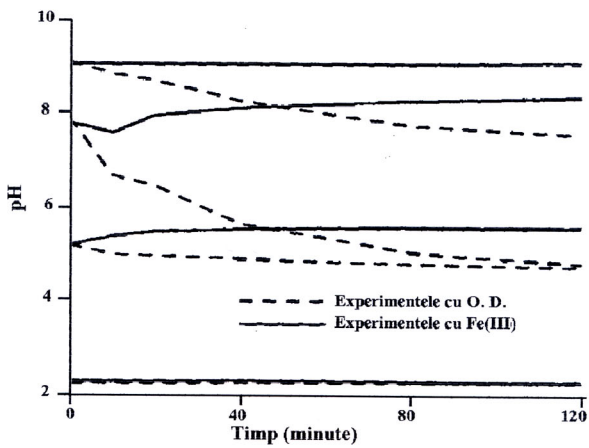


Fig. 3. Comportamentul pH-ului în cele două tipuri de experimente.

II. 2. Anioni sulfoxi intermediari

GOLDHABER (1983) și McKIBBEN și BARNES (1986), MOSES ș.a. (1987) demonstrează producerea și acumularea de intermediari sulfoxi în timpul oxidării piritei în sisteme saturate cu O.D. Modalitatea oxidării omogene a fiecărui intermediar depinde de pH și prezența celorlalți intermediari. Cea mai importantă reacție ce descrie relația dintre amestecul de intermediari sulfoxi este ecuația (6), reacția Wackenroder:

$$S_nO_6^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_{n+1}O_6^{2-} + SO_3^{2-} \qquad (6)$$

Această reacție implică un proces de deplasare bimoleculară nucleofilă (S_N2) (FAVA și BRESADOLA, 1955; SCHMIDT, 1957; FOSS, 1958; BLASIUS și BURMEISTER, 1959; FOSS, 1961; FOSS și KRINGLEBOTN, 1961). pK_{a2} pentru sulfiți (adică valoarea corespunzătoare echilibrului sulfit/bisulfit) are valoarea 7 (SMITH și MARTELL, 1976), iar ordinea caraterului nucleofil a intermediarilor sulfoxi este $S_nO_6^{2-}<HSO_3^{2-}<S_2O_3^{2-}<SO_3^{2-}$. Din acest motiv, reacția (6) se deplasează spre stânga la valori de pH>7 și spre dreapta la valori mai mici de 7 ale pH-ului. De aceea, bisulfitul este mult mai ușor de oxidat decât sulfitul, viteza de oxidare a sulfitului este cea mai mare la valori mai mici de 7 ale pH-ului (ABEL, 1951; SCHROETER, 1961; HAYON ș.a., 1972; FREIBERG, 1975). Îndepărtând sulfitului printr-un alt proces, reacția (6) este deplasată mult mai mult spre dreapta, în condițiile unui pH<7. La pH<5, tiosulfatul, care nu este așa sensibil la procesul de oxidare precum sulfitul, se descompune (reacția (7)); DAVIS, 1958; MEYER ș.a., 1977).

$$8S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons S_8 + 7SO_3^{2-} + HSO_3^{2-} \qquad (7)$$

Din moment ce reacția globală implică secvența unui proces S_N2, există numeroase posibilități pentru formarea unor produși secundari care se pot oxida la sulfat, evitându-se astfel formarea unor produși solizi (vezi MOSES ș.a., 1984).

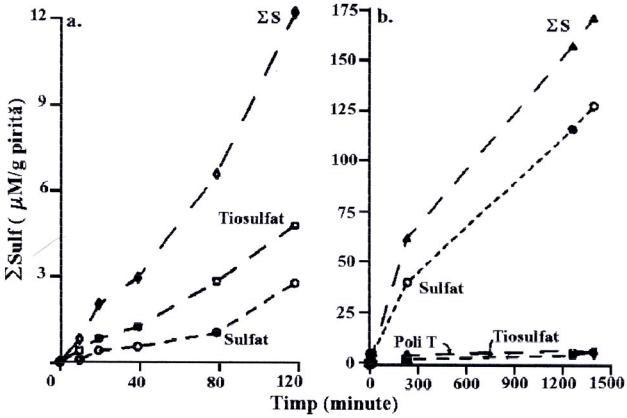


Fig. 4. Speciile cu sulf din soluțiile saturate în oxigen. a. pH inițial 9; b. pH inițial 7; "Poli T" = politionat.

Uneori, modificările în distribuția intermediarilor sulfoxi, modificări ce depind de pH, nu pot fi urmărite în termeni ai ecuațiilor (6) și (7) și nici ai procesului de oxidare la sulfit. La pH<7, acțiunea combinată a caracterului nucleofil coborât al bisulfitului în raport cu cel al tiosulfatului și viteza lui de oxidare mai ridicată în raport cu a sulfitului, conduc la consumul tiosulfatului și sulfitului, și ca urmare la acumularea în soluție a unor specii politionat cu catene mai lungi. Chiar și la pH mai ridicat descompunerea acidă a tiosulfatului constituie un proces important. Prezența speciilor sulfoxi, observate în timpul experimentelor lui MOSES ș.a. (1987) (vezi Fig. 4), se găsește în concordanță cu premizele amintite și este un fapt observat și de GOLDHABER (1983), care a găsit că starea de oxidare medie a sulfului din soluții în timpul oxidării piritei scade cu creșterea pH-ului de la 6 la

9. Descompunerea tiosulfatului (reacția (7)) nu modifică starea de oxidare medie, ci el face ca să crească abilitatea sistemului de a produce sulfat; orice cantitate de sulf solid care apare va conduce automat la o mărire a stării de oxidare a sulfului dizolvat. Reacția (6) se deplasează spre dreapta (mai ales la pH<7) producând o creștere a stării de oxidare medii a sulfului dizolvat, chiar dacă nu este oxidat sulful 0, și de asemenea crește abilitatea sistemului de a produce sulfat.

II. 3. Oxidarea piritei

Viteza de producere a sulfului se supune unei funcții liniare în cazul experimentelor realizate în soluții saturate în O.D. Deși GOLDHABER (1983) observă anumite abateri de la liniaritate, el atribuie acest comportament existenței unor legături slabe între distribuția granulometrică a piritei sale și posibila formarea unor produși pe suprafață. În mod analog, experimentele cu o desfășurare mai lungă ale lui MOSES ș.a. (1987) sugerează posibilitatea unui comportament neliniar, după o perioadă inițială de liniaritate, în producerea sulfului.

În soluțiile saturate cu O.D. și în condițiile unor pH-uri coborâte, măsurătorile cantitative de fier, realizate de McKIBBEN și BARNES (1986), indică faptul că este caracteristică o creștere liniară în concentrația totală a fierului, imediat după ce s-a trecut de 24 ore de degradare. Dacă producția totală de fier și sulf este liniară, înseamnă că etapa determinată de viteză în procesul de oxidare al piritei nu este puternic dependentă de pH. Vitezele estimate sugerează o ușoară creștere a vitezei la pH neutru sau mai mare. Vitezele găsite de către GOLDHABER (1983) sunt de același ordin de mărime (pe domeniul de pH 6-9), deși pentru aceste viteze este valabilă o anumită creștere în mărime.

Producerea de sulfat în timpul oxidării piritei este controlată de procesul de oxidare a intermediarilor sulfoxi. Oxidarea la specii sulfoxi este controlată în schimb de pH, așa cum s-a specificat în subcapitolul dedicat speciilor sulfoxi. Intermediariii s-au putut determina numai când ei s-au acumulat peste nivelul de detecție (5-10μM), iar acest lucru s-a realizat numai atunci când soluțiile saturate cu O.D. au fost agitate puternic pentru a se realiza o suspensie a particulelor de pirită cu dimensiuni cuprinse între 38-45μm. În aceste condiții, suprafața

specifică exercită o influență mult mai mică asupra reacției. În cazul unei viteze de agitare suficient de mari, se realizează o creștere a gradului de amestecare din zona adiacentă suprafeței, asemănătoare cu cea din volumul de soluție. Reacțiile responsabile de oxidarea intermediarilor sunt mai lente când aceștia se găsesc dispersați în volumul de soluție, spre deosebire de cazul în care ei rămân aproape de suprafață. Suprafața piritei are rol catalitic, accelerând oxidarea, fie printr-o înlesnire stereochimică, favorizând o poziționare convenabilă a intermediarilor pe suprafața sa, fie prin înlesnirea transferului electronic din poziția catodică unde oxidantul se reduce. Când intermediarii din mediul de reacție se acumulează în concentrații observabile, producția de sulfat este controlată de reacțiile omogene dintre intermediari. Din acest motiv, comportamentul intermediarilor poate descrie într-o oarecare măsură procesul de oxidare a piritei, excepție făcând cazul unor condiții care nu permit acumularea lor, iar producția de sulfat este controlată de același proces heterogen determinant de viteză, care controlează producția inițială a intermediarilor sulfoxi din timpul oxidării piritei. Această observație este în bună concordanță cu altele care scot în evidență că oxidarea piritei este controlată de procesul de atașare al atomilor de oxigen (din apă) la atomii de sulf de la suprafața mineralului.

La creșterea pH-ului, viteza de oxidare a piritei crește ușor, dar rezerva de intermediari sulfoxi crește puternic, ceea ce se evidențiază prin creșterea stării de oxidare medii a intermediarilor sulfoxi, fapt ce demonstrează creșterea în stabilitate a acestora. La pH coborât sau în condițiile unei agitări slabe, sulfatul poate deveni o variabilă de progres convenabilă a reacției, dar acest lucru nu constituie nici pe departe alegerea cea mai bună în condițiile unui pH neutru, în special în condițiile unei agitări puternice (a se vedea McKIBBEN și BARNES, 1986). Pe de altă parte, concentrațiile de sulfat urmează

aceiași funcție (adică o dreaptă) așa cum urmează și ΣS, singura diferență fiind valoarea tangentei. La procesul de oxidare al piritei în condiții mult mai apropiate de cele naturale trebuie observat că fluxul de soluție care trece peste suprafață este suficient de lent pentru a putea permite acțiunea oxidanților, care ating o concentrație corespunzătoare oxidării intermediarilor, mai ales la pH coborât, asupra piritei. Acest lucru este în acord cu lipsa izotopului sulfului, în apele de scurgere din mine, observată de către TAYLOR ș.a. (1984a), ceea ce reflectă un timp de viață scurt pentru intermediarii sulfoxi. În anumite experimente, cum sunt cele care sunt relativ sărace în oxidanți, sau fluxul de soluție ce trece peste suprafață este mare, intermediarii se pot acumula, mai ales în condițiile în care pH-ul este tamponat. Acest lucru poate aduce un prilej favorabil pentru apariția izotopului sulfului și a reacției inverse a unuia sau altuia dintre intermediari cu Fe(II) (GRANGER și WARREN, 1969).

Experimentele cu soluții saturate în Fe(III) ale lui MOSES ș.a. (1987), demonstrează importanța Fe(III) ca oxidant al piritei, chiar în domeniul pH-urilor ridicate, unde solubilitatea sa este foarte mică și unde Fe(III) este virtual inexistent. Ar trebui examinată variația, dacă ea apare, în reactivitate a hidroxocomplecșilor-Fe(III) cu comportament dependent de pH. Viteza de oxidare a piritei în soluții saturate în Fe(III) este cel puțin la fel de mare ca cea corespunzătoare soluțiilor saturate în O.D. în condițiile unui pH neutru. La pH 9, viteza corespunzătoare oxidării cu Fe(III) este cu aproape un ordin de mărime mai mare decât viteza în prezența O.D. La pH coborât, vitezele în prezența Fe(III) sunt cu cel puțin două ordine de mărime mai mari decât vitezele în prezența O.D. Lipsa intermediarilor, cu excepția cazului din experimentele cu pH foarte ridicat, indică faptul că Fe(III) este un oxidant mult mai agresiv față de pirită în raport cu O.D. McKIBBEN și BARNRES (1986) observă un declin în ceea ce privește producerea de

sulf în experimentele saturate în Fe(III) la pH 2, similar cu observațiile făcute de MOSES ș.a. (1987). La pH coborât, trag ei concluzia, numai Fe(III) este responsabil de oxidarea piritei și nu prezintă importanță prezența Fe(II) sau raportul Fe(III)/Fe(II). De aceea, scăderea vitezei de oxidare a piritei din aceste sisteme corespunde unei epuizări a Fe(III).

Studiul lui MOSES ș.a. (1987) diferă de studiile anterioare legate de OSM prin aceea că utilizează speciile cu sulf ca variabile de progres a reacțiilor. Multe alte studii au urmărit scăderea în potențial redox, consumul de oxidant (fie Fe(III) fie $O_{2(g)}$) sau creșterea concentrației fierului total, ΣFe. Aceste studii pot fi afectate de modificările puternice ale suprafeței prin tratamentele de spălare. Acest efect nu se observă în cazul acesta. Proprietățile de suprafață sunt foarte importante în ceea ce privește controlul procesului, mecanismul procesului și speciile cu sulf dizolvate, iar observațiile sunt ușor denaturate dacă proprietățile de suprafață nu sunt cele ale mineralului pur.

Obiectivul inițial al studiilor asupra intermediarilor sulfoxi a fost căutarea unor soluții legate de reacția determinantă de viteză în oxidarea piritei. S-a găsit în schimb că atunci când condițiile experimentale permit acumularea intermediarilor în volumul de soluție, comportamentul lor este influențat de reacțiile omogene. Ei dovedesc, din acest punct de vedere mici interferențe în mecanismul reacției de oxidare heterogene a piritei, excepție cazul în care oxidarea piritei este controlată de reacția de suprafață, care ia locul formării speciilor sulfoxi. Apariția tiosulfatului ca intermediar semnificativ de reacție, sugerează o legătură slabă Fe-S, care se rupe înainte ca legătura S-S să se distrugă.

Articolul lui MOSES ș.a. (1987) arată că oxidarea piritei, în domeniul de pH 2-9, este favorizată de prezența Fe(III) care depășește efectul O.D., deși acest efect scade cu creșterea pH-ului. Pe de altă parte, dizolvarea $Fe(OH)_3$ amorf, chiar din formă coloidală, nu este suficient de

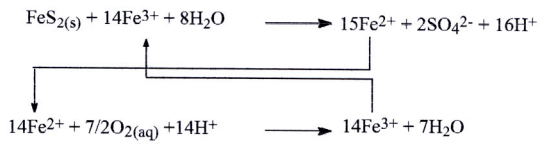
rapidă pentru a susține apariția unui maxim al vitezei de oxidare când $Fe(III)_{(aq)}$ este consumat. Astfel, oxidarea Fe(II) prin O.D. controlează în mod aparent viteza de oxidare a piritei din domeniul 2-9. Aici trebuie făcută o distincție între viteza de oxidare intrinsecă, care este controlată de reacția de suprafață, și viteza de oxidare macroscopică care este urmărită prin disponibilitatea oxidanților dați. Convergența vitezelor de oxidare a piritei în soluțiile saturate cu O.D și Fe(III) în funcție de creșterea pH-ului este produsă de efectul combinat al creșterii vitezei cu O.D. care poate să recicleze Fe și scăderea solubilității Fe(III). Odată cu creșterea pH-ului, sistemul de oxidare al piritei devine mult mai dependent de reacția de reciclarea a Fe și mult mai puțin dependent de rezerva de Fe(III) dizolvat.

Modelul propus de SINGER și STUMM (1970) pentru oxidarea piritei este în concordanță cu aceste concluzii și ține cont de realitatea izotopică care sugerează că oxigenul din sulfat provine din apă (cazul unui pH coborât).

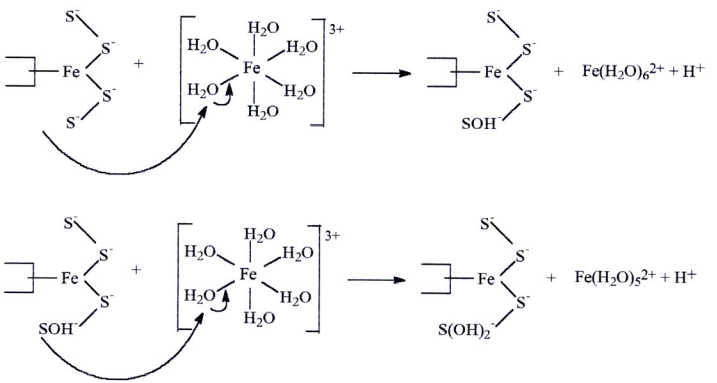
Mecanismul propus în continuare pentru oxidarea piritei este o versiune îmbunătățită a modelului lui Singer și Stumm. Etapa inițială de oxidare constă în transferul radicalului hidroxil de la aquacomplexul Fe(III) la sulful piritei de la suprafața particulelor. Secvenței de transfer a hidroxilului și a reacției de deshidratare îi urmează slăbirea legăturii Fe-S până când anionul sulfoxi apărut este mai stabil în soluție decât legat la suprafața piritei. Dacă dependența de ordin 1/2 găsită de către McKIBBEN și BARNES (1986) pentru O.D. este valabilă și pentru condițiile unui mediu neutru, acest fapt se poate datora reacției O_2 care este de ordin 1/2 în raport cu O.D. sau legăturii complicate dintre reducerea O_2 și oxidarea piritei *via* oxidarea Fe(II), și în consecință de reducerea Fe(III) pe suprafața piritei. Rezultatele studiilor de până-n prezent nu pot respinge nici una dintre ipoteze.

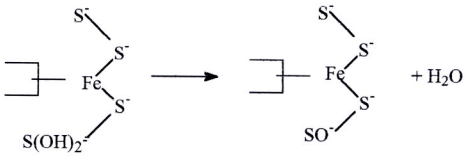
Mecanismul propus în Fig. 5 prevede o puternică și complicată dependență față de disponibilitatea (concentrația) și reactivitatea speciilor Fe(III), precum și de reactivitatea și disponibilitatea pozițiilor de suprafață. Disocierea ionului sulfoxi de pe suprafața degradată este controlată de "microclimatul" său, care implică sarcina de suprafață, morfologia, pH-ul și gradienții de concentrație. În condiții neutre, catalizatorii microbiologici și reactanții sau produșii implicați pot de asemenea afecta detaliile mecanismului de oxidare al piritei.

Reacția ciclică de propagare (SINGER și STUMM, 1970):



Detalii ale atacului Fe(III):





Aceste trei reacții se repetă până când:

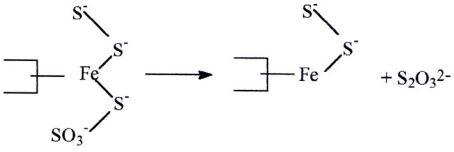


Fig. 5. Mecanismul propus. Speciile FeS_4^{4-} reprezintă o poziție activă de pe suprafața piritei la care poate să se producă oxidarea. Constanta de aciditate pentru suprafața piritei este necunoscută, dar proporția de sarcină negativă este dependentă de pH, la fel ca și sarcina aquacomplexului Fe(III).

II.4. Oxidarea sfaleritei

Rezultatele experimentelor în care a fost implicată sfalerita arată că tiosulfatul este specia intermediară majoră în oxidarea acestei sulfuri minerale. Din moment ce o mare parte din cantitatea de sulf se pierde sub formă de $H_2S_{(g)}$, o comparație directă cu pirita nu este posibilă.

Evoluția $H_2S_{(g)}$ din timpul experimentelor arată că dizolvarea trebuie să se producă astfel (Ec. (8))

$$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-} \qquad (8)$$

Reacțiile (6) și (7) pot să apară în timpul oxidării apoase omogene a speciilor cu sulf fără să fie necesar atacul direct al oxidantului asupra sulfurii, și probabil, fără o agitare prea puternică. Aceste rezultate experimentale pentru sfalerită sunt în legătură cu atacul direct printr-un oxidant, probabil după un mecanism similar cu cel propus mai sus pentru pitită, sau de dizolvare urmată de procesul omogen de oxidare a sulfurii. În fiecare caz, când se acumulează intermediarii, reacțiile (6) și (7) controlează distribuția speciilor sulfoxi în timpul oxidării monosulfurii, și în consecință controlează viteza de formare a sulfatului și a H^+. Acest aspect al oxidării monosulfurilor este similar cu cel de la oxidarea disulfurilor în care tiosulfatul este specia intermediară majoră.

II.5. Influența proprietăților magnetice

OSM implică reacții de transfer electronic precum formarea și ruperea unor legături covalente. În astfel de procese, proprietățile magnetice și proprietățile electronice ale reactanților afectează reactivitatea lor, și astfel afectează vitezele și mecanismele de reacție.

În starea electronică fundamentală (^3P) O_2 molecular are doi electroni neîmperecheați și prezintă un comportament paramagnetic (are spini liberi). Această formă de oxigen reacționează ușor cu alte molecule ce au electroni necuplați, cum sunt spre exemplu radicalii și metalele tranziționale. Cu speciile diamagnetice (acelea care nu au electroni necuplați), reactivitatea oxigenului este puternic limitată de restricțiile de spin (WHITE ș.a., 1973; HOFFMAN, 1980).

Pirita este diamagnetică deoarece gruparea disulfură exercită un câmp de ligand puternic, ceea ce conduce la împerecherea tuturor electronilor. Gruparea disulfură are ea însăși toți spinii cuplați. Reacția cu moleculele paramagnetice cum este molecula de oxigen, va fi limitată de restricțiile de spin. Înainte de a fi acceptat un mecanism de reacție în care O.D. să constituie agentul de oxidare, trebuie demonstrat dacă sunt înlăturate restricțiile de spin. De exemplu, se poate arăta că oxigenul se adsoarbe la suprafața particulelor de pirită, și astfel este activată configurația diamagnetică. Se cunoaște faptul că oxigenul se adsoarbe la suprafața multor metale și oxizi metalici. Rămân însă câteva întrebări legate de natura legăturilor dintre O și suprafață, dar aici trebuie menționat că există argumente relevante că această chemosorbție și procesul de formare a fazei oxid conduc la o adsorbție ireversibilă. Există în sprijinul acestor fenomene câteva date, care sunt întâlnite în articolul lui WOODS (1976).

Fe(III) are 1 până la 5 electroni necuplați, totul depinzând de câmpul de liganzi (HUHEEY, 1972) și este paramagnetic. În contrast cu O.D., există o explicație evidentă pentru reactivitatea Fe(III) cu pirita. Moleculele de apă sunt diamagnetice, și cu excepția prezenței unor liganzi deosebit de puternici cum ar fi spre exemplu CN^-, Fe(III) este complexat prin 2-6 molecule de apă, totul depinzând de compoziția soluției. În ciuda paramagnetismului Fe(III), aquocomplexul Fe(III) poate să reacționeze cu speciile diamagnetice prin transferul unui ion hidroxil de la una din moleculele de apă pentru reducerea substratului (reacția (9))

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + R \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5^{2+} + ROH + H^+ \qquad (9)$$

În consecință, gruparea transferată pierde un electron formându-se aquocomplexul Fe(II) în momentul în care substratul o acceptă (BASOLO și PEARSON, 1967).

Identic piritei, sfalerita pură este diamagnetică, așa că nici ea nu poate reacționa direct cu oxigenul molecular, paramagnetic. Sfalerita naturală conține de obicei cantități importante de impurități ce constau în metale tranziționare și în special din fier. Aceste impurități transmit mineralului proprietăți paramagnetice (VAUGHN și CRAIG, 1978) și de aceea devine susceptibilă de a fi atacată direct de O.D. Această susceptibilitate este proporțională cu cantitatea de impurități, însă această cantitate variabilă de fier nu a fost încă corelată cu comportamentul sfaleritei în mediile apoase.

Ca atare, reacția cu oxigenul molecular este o oxidare deosebită a piritei în soluții apoase, datorită restricțiilor de spin.

II.6. Influența agenților de chelatizare asupra procesului de degradare oxidativă a piritei

Oxidarea piritei este un proces ce are loc cu producerea ionilor H^+, care poate cauza puternice probleme ecologice, cum ar fi acidifierea apelor de scurgere din mine (EVANGELOU și ZHANG, 1995) pentru care pH-ul poate atinge valori mai coborâte de 2 și o creștere a concentrației metalelor toxice. De aceea, s-au realizat un mare număr de studii în scopul înțelegerii procesulor chimice care stau la baza reacției globale de oxidare a piritei în condiții acide

$$FeS_{2(s)} + 9/4O_2 + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + FeOOH + 4H^+ \qquad (10)$$

La valori coborâte de pH, fierul feric este un oxidant mult mai eficient al piritei în raport cu oxigenul (SINGER și STUMM, 1970; McKIBBEN și BARNES, 1986). Deoarece procesul de reoxidare al ionilor Fe(II) la Fe(III) este mult mai lent la valori de pH<4, SINGER și STUMM (1970) au fost primii care au considerat acest proces ca proces ce determină viteza procesului general, ceea ce justifică procesul de oxidare microbiocatalitică a Fe(II) ca o treaptă importantă în procesul de oxidare al piritei.

Oricum, oxidarea piritei se realizaeză cu viteze mari după un lanț redox oxic/anoxic în apele de incluziune, ce au proprietăți tampon foarte bune, ale sedimentelor marine recente și apele proaspete din zonele acestor sedimente (LUTHER ș.a., 1992). Înțelegerea mecanismelor de oxidare a piritei în aceste condiții este încă limitată. Datorită micii solubilități a Fe(III) la valori mari de pH, o serie de cercetători presupun că oxigenul și nu fierul feric este responsabil de oxidarea în condiții neutre (GOLDHABER, 1983; NICHOLSON ș.a., 1988). Pe baza teoriei orbitalilor moleculari LUTHER (1987) sugerează că Fe(III) este un

oxidant mult mai puternic, în mediu neutru, deoarece 1) el se poate lega prin mecanism sferă interioară la gruparea disulfură piritică printr-o legătură σ puternică; 2) acceptă electroni dintr-un orbital π* al grupului disulfură. BROWN și JURINAK (1989) confirmă aceste considerații atunci când observă inhibarea procesului de oxidare al piritei la pH 7,8 printr-un factor 2 în prezența unor substanțe ce formează chelați foarte stabili cu Fe(III). Specia chimică cu rol de agent de chelatizare a fost dietilentrinitrilopentaacetatul (DTPA). Acest efect s-a atribuit procesului de complexare al Fe(III) care îngreunează transferul electronului de la gruparea disulfură la oxidantul Fe(III). După cercetările făcute până-n prezent se consideră că, Fe(II) este adsorbit la suprafața piritei și intră astfel în competiție cu fierul feric și oxigenul pentru centrii activi de la suprafața particulelor de pirită. Unii autori extind modelul SINGER-STUMM și postulează că oxidarea piritei poate fi menținută numai prin existența unui ciclu redox superficial în care Fe(II) se oxidează și formează Fe(III). În consecință, reoxidarea Fe(II) cu oxigen poate fi de asemenea un proces determinant de viteză, în ciuda unei viteze de oxidare mult mai mari a Fe(II) la acest pH. Această ipoteză este bazată numai pe câteva observații făcute la începutul experimentelor în care Fe(III) s-a adăugat la suspensii de pirită (în condiții anoxice), care au contrastat cu ceea ce a susținut LUTHER (1987), care a postulat că formarea unor punți de tipul >Fe(II)-S-S-Fe(III)< la suprafața piritei (>Fe-S-S sunt grupările ce apar la suprafața piritei) este o etapă determinantă de viteză.

Modelul ciclului a fost rafinat de către EGGLESTON ș.a. (1996), care discută reacția de transfer a electronului în termeni de structură a piritei și stare a suprafeței sale. În acord cu considerațiile lor, electronii sunt transferați din banda de valență a piritei în banda de conducție a fazei solide, (hidr)oxidul fierului feric superficial. Captarea electronilor

face acest pas ireversibil și din acest motiv faza solidă a Fe(III) va fi un donor de electroni în procesul de reducere a oxigenului. Captura electronilor constituie o etapă determinantă de viteză.

Reiese clar din aceste studii că viteza de oxidare a piritei poate fi influențată de prezența oricărui agent de complexare care este capabil să modifice densitatea electronică a fierului feric sau a fierului divalent. O creștere a vitezei de oxidare a fost observată în prezența ionului bicarbonat și salicilat (LUTHER ș.a., 1992), pe când în cazul experimentelor în care s-a utilizat DTPA s-a observat o scădere. Un studiu sistematic al acestui subiect lipsește încă. Totuși PEIFFER și STUBERT (1999) realizează un studiu al procesului de oxidare al piritei în prezența unui număr 6 substanțe care intervin în echilibrul redox Fe(II)/Fe(III) ce apare la suprafața particulelor de pirită, adică agenți de chelatizare a Fe(III), citratul, etilendiaminotetracetatul (EDTA), iminodiacetatul (IDA), leucina, oxalatul, nitrilotriacetatul (NTA) și agenți de reducere a Fe(III) acidul ascorbic.

II.7. Influența conținutului de metale urmă asupra vitezei de degradare oxidativă a piritei cu fier feric

Relația dintre conținutul de metale urmă și reactivitatea piritei s-a examinat prin expunerea unor probe de pirită (CHIRIȚĂ ș.a., 2000), având fiecare conținutul de metale urmă prezentat în tabelul 2, unui proces de degradare oxidativă cu Fe(III)

Tabelul 2. Conținutul de metale urmă a probelor de pirită utilizate în experimentele de degradare oxidativă.

Proba	Co(%)	Ni(%)	Cu(%)	Zn(%)	Conținut total de metale (%)
Pr 1	0,01	0,03	0,02	0,00	0,06
Pr 2	0,03	0,04	0,00	0,00	0,07
Pr 3	0,03	0,00	0,01	0,02	0,06
Pr 4	0,07	0,00	0,00	0,00	0,07
Pr 5	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03
Pr 6	0,05	0,00	0,00	0,06	0,11

Metalele urmă ce se găsesc în cantități semnificative sunt: Co, Ni, Cu și Zn. În urma experimentelor de degradare oxidativă cu soluție 0,1M HCl s-au obținut pentru procesul de oxidare a piritei valorile din Tabelul 3.

Tabelul 3. Vitezele de oxidare a piritei cu fier feric.

Proba	Viteza de oxidare x 10^8 (mol Fe m^{-2} s^{-1})	
	Fe^{3+}_{int} = 1 x 10^{-3} mol/l	Fe^{3+}_{int} = 5 x 10^{-3} mol/l
Pr 1	3,52	5,34
Pr 2	9,08	8,53
Pr 3	5,17	6,83
Pr 4	2,63	4,16
Pr 5	5,48	1,08
Pr 6	1,5	1,3
Media	3,2	4,88

Deși există o tendință de creștere a vitezelor de reacție odată cu scăderea conținutului de metale urmă, conținutul de metale urmă nu prezintă un efect semnificativ din punct de vedere statistic asupra vitezelor de oxidare a probelor de pirită (Fig. 6).

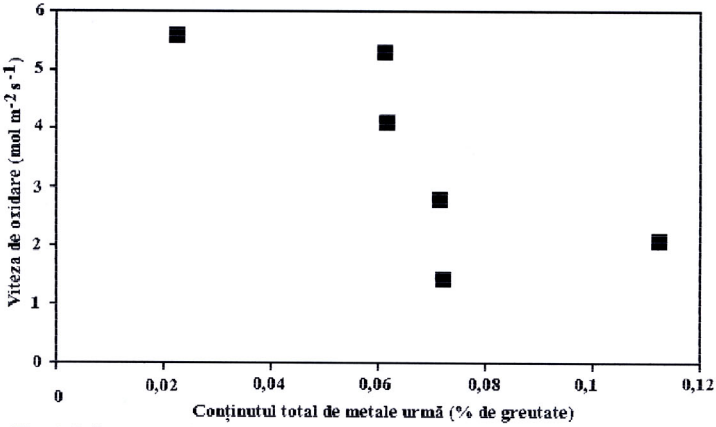


Fig. 6. Influența conținutului de metale urmă asupra oxidării piritei prin fier feric (soluție HCl 0,1M, temperatura 30°C)

III. Mecanismul reacției de degradare oxidativă a piritei

Mecanismul transferului electronic de la agenții reducători (donori de electroni) la agenții oxidanți (acceptori de electroni) constituie cheia înțelegeri proceselor redox precum și mecanismul unor astfel de reacții. Transferul electronic trebuie să se producă în conformitate cu principiile chimice după care este necesar să cunoaștem: (1) diagramele moleculare; (2) geometria și forma orbitalilor moleculari; (3) gradul de ocupare cu electroni al acestor orbitale și (4) simetria orbitalilor moleculari pentru toți participanții la procesul chimic. LUTHER (1987) a investigat reactivitatea piritei folosind conceptele teoriei orbitalilor moleculari.

În ciuda tuturor datelor cinetice existent la ora actuală, nu există un mecanism plauzibil care să explice în mod satisfăcător procesul de transfer al electronilor la suprafața particulelor de pirită între FeS_2 (agentul reducător) și orice specie oxidantă (solid, soluție sau reactant în fază gazoasă). TAUBE (1984) a realizat o descriere elegantă a procesului de transfer electronic între două metale legate în punte prin intermediul unui ligand. Folosind un mecanism de tip sferă interioară și teoria orbitalilor moleculari, este posibil să se demonstreze că procesul de transfer electronic în care un electron provenind de la gruparea disulfură, S_2^{2-}, a FeS_2 este transferat oxidantului (de exemplu, Fe(III)) sau se transferă un electron de la agentul reducător (de exemplu Cr(II)) la S_2^{2-}. Ambele procese sunt în concordanță cu datele experimentale existente.

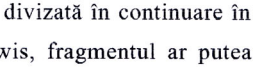
Trebuie notat că orbitalii HOMO ai agentului reducător pentru a se combina cu orbitalii LOMO ai agentului oxidant trebuie să posede aceiași simetrie pentru a fi asigurată o suprapunere maximă a acestor orbitali, ceea ce face posibil transferul electronic. Aceasta înseamnă că, transferul electronic se va produce cu ușurință între orbitali $\pi^*-\pi^*$ ai

diverselor specii chimice sau între orbitali $\sigma^*-\sigma^*$, dar, în cazul unui aranjament liniar al atomilor (de exemplu, A-B-C), niciodată nu apare transferul de la un orbital π^* la unul σ^*. În continuare nu vom întâlni decât metale care se găsesc într-o coordinare octaedrică sau tetraedrică distorsionată. Acest lucru nu face decât să simplifice discuția, discuție ce nu se poate limita decât la un nivel calitativ sau cel mult semicantitativ.

III.1. Mecanismul de acțiune oxidantă a fierului feric

Vom considera că pirita are o structură cristalină precum cea descrisă de WELLS (1975). El consideră pirita ca fiiind construită după un aranjament asemănător celui al NaCl, în care ionii Fe(II) sunt înconjurați de către ionii disulfură. Fiecare ion de fier are o coordinare octaedrică datorată la șase atomi de sulf. Fiecare atom de sulf se găsește într-o înconjurare piramidală formată din trei ioni de fier și un atom de sulf de care este legat printr-o covalență. Centrul legăturii S-S se află într-o poziție analoagă ionului clorură din rețeaua NaCl. Ionii disulfură sunt ușor înclinați spre ionul Fe(II) ceea ce conduce la formarea unei unități curbate Fe-S-S.

Următoarea descriere a diagramei orbitalilor moleculari pentru ionii Fe(II) și S_2^{2-} este în concordanță cu datele de difracție de razelor X, precum și cu alte tipuri de măsurători fizice prezentate de către LOWSON (1982). Pirita este un compus diamagnetic în care ionii Fe(II) au o configurație electronică d^6. Fe(II) este de spin jos și toți electronii se găsesc în orbitalii t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Putem privi în mod formal suprafața particulelor de pirită ca fiind constituită din unități FeS_2 sau S_2-Fe-S_2. Pentru simplificare să considerăm combinația liniară FeS_2. Această unitate poate fi divizată în continuare în Fe(II) și S_2^{2-}. În sensul teoriei acido-bazice Lewis, fragmentul ar putea fi (I), unde o singură pereche de electroni de pe S_A a fost donată Fe(II).



(I)

Această descriere este similară cu cea făcută inițial de BITHER ș.a. (1968) precum de BURNS și VAUGHAN (1970). Formarea legăturii σ se realizează prin combinarea unui orbital hibrid $sp^3d_{z2}d_{x2-y2}$ al fierului cu o pereche de electroni σ donați de către atomul de sulf (S_A). Orbitalii d rămași (t_{2g}) sunt în esență orbitali de nelegătură de simetrie π din cauză că ionul S_2^{2-} este un ligand ce crează un câmp puternic (HUHEEY, 1983).

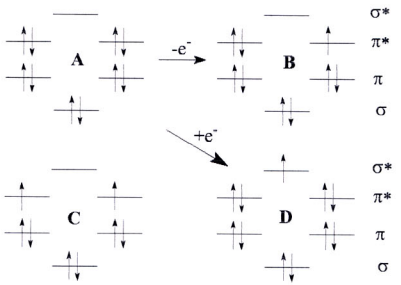


Fig. 7. Diagrama orbitalilor moleculari pentru combinarea liniară a 6 orbitali atomici p (de la 2 atomi de sulf) A. S_2^{2-} sau O_2^{2-} (ordinul de legătură 1); B. S_2^- sau O_2^- (ordinul de legătură 1,5); C. O_2 (ordinul de legătură 2); D. S_2^{3-} (ordinul de legătură 0,5). De notat că numai S_2^{2-} (O_2^{2-}) este diamagnetic.

Lund în considerare ligandul S_2^{2-}, se vede că el posedă o serie de orbitali moleculari care constituie cheia înțelegerii oricărei reacții (oxidare sau reducere) a piritei. Să recapitulăm, Fig. 7 prezintă aranjamentul și completarea cu electroni a orbitalilor moleculari obținuți din combinarea liniară a orbitalilor p ce aparțin celor doi atomi de sulf, ceea ce conduce la formare ionului disulfură, S_2^{2-} (TOSSELL, 1983). În esență același lucru se produce și în cazul speciilor O_2, diferența constă în faptul că energiile orbitalilor sunt diferite. Speciile S_2^{2-} în mod formal prezintă numai o singură legătură între cei doi atomi de sulf, așa cum se vede în reprezentarea I. În reprezentarea I, atomul S_B are o singură

pereche de electroni disponibilă pentru un eventual proces de transfer către un orbital vacant al unui acid Lewis.

Să discutăm procesul de transfer al electronului de la FeS_2 către un oxidant. Se va considera întâi cazul acvocomplexului $Fe(H_2O)_6^{3+}$ deoarece el este o specie de o deosebită importanță în procesul de oxidare a piritei (McKIBBEN și BARNES, 1986; MOSES ș.a., 1987; SINGER și STUMM, 1970; WIERSMANA și RIMSTIDT, 1984). *Trei etape elementare* sunt necesare pentru a realiza transferul electronic. *Prima etapă* din mecanism este rapidă și ea implică îndepărtarea apei de hidratare din complexul $Fe(H_2O)_6^{3+}$ (Ec. (11)) sau din produsul lui de hidroliză $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$.

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5^{3+} + H_2O \qquad (11)$$

(II)

Deoarece Fe(III) este un ion d^5 cu un spin înalt ($t_{2g}^3 e_g^2$), schimbul de ligand este rapid, iar acvocomplexul este numit labil. După această etapă, Fe(II) din II este lipsit de un ligand și este nesaturat din punct de vedere coordinativ. Acest fier este un acid Lewis și se poate lega în a *doua etapă* la suprafața FeS_2 prin intermediul S_B, o bază Lewis (vezi intermediarul III). În acest caz, intermediarul format capătă o grupare persulfido:

$$Fe^{II}{}_A - \ddot{S}_A - \ddot{S}_B - Fe^{III}{}_B(H_2O)_5^{3+}$$

(III)

ligandul fiind capabil să lege doi ioni de fier, A (d^6, din pirită) și B (d^5, din Fe(III)). Această specie este analoagă cu bine cunoscuții compuși H_2S_2 sau S_2Cl_2. Oricare complex metalic labil, cum ar fi acvoionii Fe(II) sau Cr(II), poate să atace suprafața piritei în maniera descrisă. Cazul ionului Cr(II) are să fie discutat mai jos. A *treia etapă* rămâne etapa de transfer a electronului printr-un mecanism de tip sferă interioară.

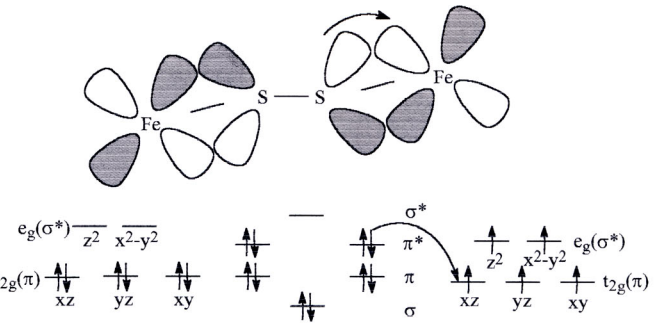
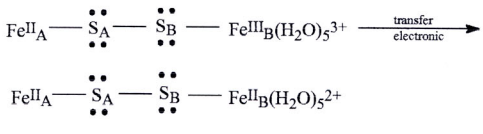


Fig. 8. Intermediarul propus (cu diagrama de orbitali) a se forma între suprafața FeS_2 și ionul complex $Fe(H_2O)_5^{3+}$ cu un orbital σ vacant. FeS_2 acționează drept o bază Lewis iar Fe^{3+} drept un acid Lewis. De notat "semnul" lobilor orbitalilor (hașurați față de cei nehașurați) pentru sistemul de orbitali π ce se suprapun și care afectează transferul electronic între S_2^{2-} și Fe^{3+} din acvocomplex. Figura prezintă direcția de transfer electronic între orbitalul HOMO al reducătorului către orbitalul LUMO al oxidantului.

Fig. 8 demonstrează acest al treilea pas. Pentru ca transferul electronic să se producă, intermediarul format (III) necesită ca toți orbitalii moleculari să aibă simetrii apropiate pentru formarea unei legături care să permită acest transfer. De fapt, acest lucru este realizabil deoarece Fe(II) are orbitali t_{2g} (orbitali de tip π), S_2^{2-} are doi orbitali moleculari π*, iar Fe(III) are trei orbitali t_{2g} care sunt de asemenea orbitali π când ionul se leagă de liganzi care exercită un câmp slab (cum este cazul moleculeor de apă). Notăm aici că orbitalii e_g ai metalului sunt orbitali σ* și nu pot intra în combinație cu orbitalii π* ai S_2^{2-} deoarece nu este posibilă o suprapunere a orbitalii π* și σ* în cazul unei aranjări liniare a atomilor. Orbitalii Fe(II), $t_{2g}(\pi)$, și orbitalii π* ai S_2^{2-} sunt ocupați. Transferul electronic se realizează numai din orbitalul π* (HOMO) al S_2^{2-}, ligandul din punte, către orbitalul (LOMO) $t_{2g}(\pi)$, parțial ocupat, al Fe(III) din acvocomplex (Fig. 8). Fe(III) este redus la Fe(II) (ion d^6, $t_{2g}^4e_g^2$).

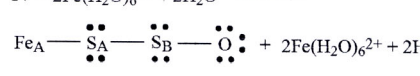
Consecințele transferului electronic sunt: (1) nu apar pierderi ale energiei de stabilizare a orbitalilor moleculari prin reducerea Fe(III) la Fe(II) și (2) se realizează întărirea legăturii S-S din S_2^{2-} deoarece se pierde un electron din orbitalul π^* (Fig. 7A. → Fig. 7B). Ordinul de legătură al grupării persulfido crește de la 1,0 la 1,5. (S_2^{2-} trece în S_2^{-}).

Ec. (12) prezintă procesul de transfer electronic prin structuri Lewis:



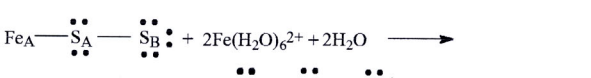
(IV) (12)

Ionul radical, intermediarul IV, este situat încă pe suprafața piritei. El trebuie să reacționeze cu încă un ion complex al fierului feric și al apei (Ec. (13)) pentru a forma produsul propus de MOSES ș.a. (1987). Acest proces nu va conduce la formarea radicalului hidroxil:



(V) (13)

Ec. (14) prezintă reacția similară celei propuse de către MOSES ș.a. (1987). Procesul global din Ec. (14) indică faptul că o pereche de electroni din I se folosește pentru a reduce fierul feric și că FeS_2 leagă la suprafața sa un ion O^{2-} care provine din apă, cu formarea intermediarului FeS_2O (V), ceea ce conduce la creșterea acidității apei.



(V) (14)

FeS_2O (V) este de asemenea instabil. El poate fi considerat în mod formal ca specie S_2O^{2-}. Acest ion este similar din punct de vedere al conceptelor TOM cu SO_2, având doi electroni suplimentari. Orbitalii HOMO ai SO_2 sunt: orbitalul π de nelegătură (π_n) și orbitalul π^*. În SO_2, orbitalii π și π_n sunt ocupați pe când π^* este gol. În S_2O^{2-}, π^* (HOMO) va trebui să fie ocupat. Transferul electronului π^* (HOMO) din S_2O^{2-} sau FeS_2O (V) către cei doi orbitali π (LUMO) ai Fe(III) ar trebui să fie ușor de realizat. Dacă s-ar forma un intermediar FeS_2O_2 (VII) prin transferul unor alți electroni π^* către doi ioni ferici, ar trebui să se formeze FeS_2O_3 (XI), care s-ar descompune în Fe(II) și $S_2O_3^{2-}$. Această succesiune de procese este prezentată de Ec. (15)

$$FeS_2 + 6Fe(H_2O)_6^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6Fe(H_2O)_6^{2+} + 6H^+ \quad (15)$$

În structura de tip Lewis a intermediarului I, toți cei șase electroni din S_B se vor utiliza pentru reducerea Fe(III) și formarea $S_2O_3^{2-}$. În termeni ai TOM, transferul a șase electroni se va realiza unul câte unul. Întregul mecanism este permis de către regulile de simetrie. Tiosulfatul se va oxida în soluție la politionați și sulfat, totul în funcție de disponibilitățile agentului oxidant. Cu excesul de Fe(III) tiosulfatul format va reacționa după Ec. (16)

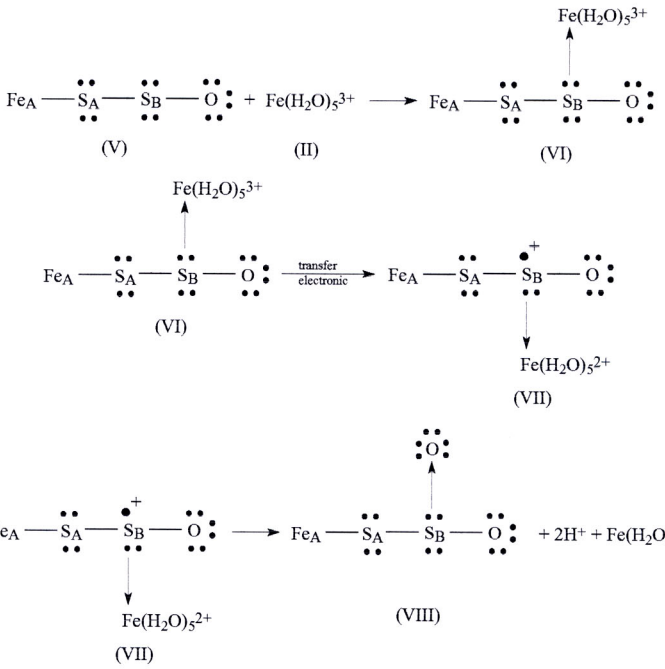
$$5H_2O + S_2O_3^{2-} + 8Fe^{3+} \rightleftharpoons 8Fe(II) + 10H^+ + 2SO_4^{2-} \quad (16)$$

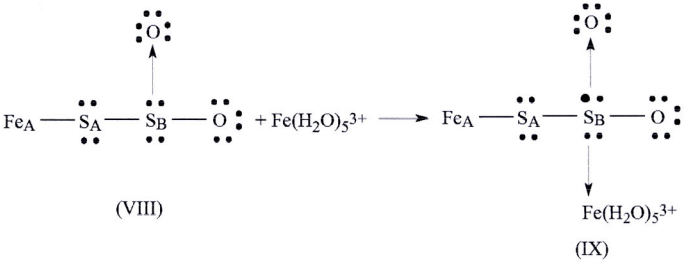
Însumarea Ec. (15) și a Ec. (16) conduce la Ec. (17). Aceasta

$$8H_2O + FeS_2 + 14Fe^{3+} \rightarrow 15Fe(II) + 16H^+ + 2SO_4^{2-} \quad (17)$$

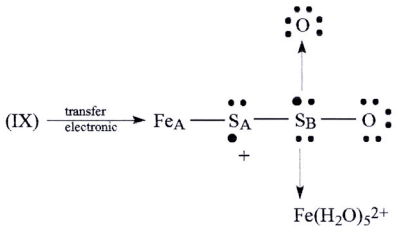
este ecuația de oxidare a piritei de către fierul feric dată de către SINGER și STUMM (1970). În experimentele de laborator, s-a găsit că tiosulfatul reacționează rapid și conduce în prezența Fe(III) la Fe(II), așa cum s-a determinat cu ferozină (metoda STOOKEY, 1970). Reacția este ușor încetinită atunci când reactivi organici cu acțiune complexantă (agenți de chelatizare ai Fe(III)) sunt prezenți. Altfel, tiosulfatul și

Fe(III) n-ar trebui să coexiste în soluție. Această reacție (Ec. (16)) ar trebui să explice de ce tiosulfatul nu apare în mod obișnuit în studiile de laborator făcute pentru descifrarea procesului de oxidare a FeS_2. Reacția nu a fost luată în considerare în multe din studiile anterioare și se pare că va complica încercările de determinare a legilor de viteză pentru oxidarea piritei.

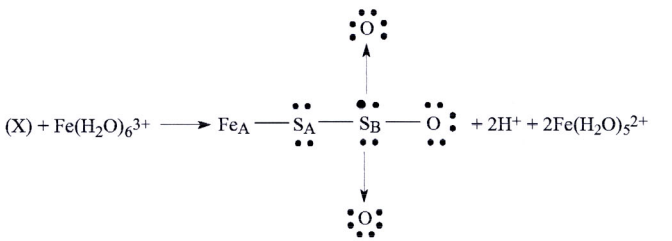




(VIII) (IX)



(X)



(XI)

$$(XI) \rightarrow Fe(II) + S_2O_3^{2-}$$

Fig. 9. Diagrama schematizată a oxidării FeS_2 după formarea inițială a FeS_2O (V). Aceste ecuații sunt similare Ec. (12). și (13) din text. Fiecare doi electroni transferați de pe suprafața piritei implică atașarea unui alt atom de oxigen la sulful terminal din FeS_2. Speciile VII și X sunt ioni radicali cu sarcini pozitive. Intermediarul X este o specie cu durată de viață mică, iar electronul necuplat ar putea fi de asemenea delocalizat în sistemul π^* al S_2O_2.

Dacă nu există un exces de Fe(III) (sau dintr-un alt oxidant) care să reacționeze cu tiosulfatul, atunci tiosulfatul și nu sulfatul va fi produsul final major al oxidării piritei. Tiosulfatul a fost considerat produs final major al oxidării sulfurilor sau piritei din sedimentele aflate în mlaștinile sărate. În orice caz concentrația tiosulfatului nu este foarte mare. LUTHER ș.a. (1986) consideră că tiosulfatul derivă din procesul de oxidare al piritei cu compuși organici de tipul tiolilor.

Întregul proces de oxidare al piritei se poate produce practic la orice pH, acolo unde există o sursă de Fe(III), în soluție sau fază solidă, și în cazul în care apare o poziție reactivă la suprafața cristalului. Evident, viteza de oxidare se va micșora odată cu creșterea pH-ului, oxihidroxidul feric fiind insolubil la valori ridicate de pH. Creștrea pH-ului indică faptul că cele două particule solide (FeS_2 și FeOOH) trebuie să fie în contact pentru a reacționa. Odată reacția începută apar și ionii H^+, ceea ce are ca efect mărirea suprafeței de contact (o relație de tip feedback) prin solubilizarea oxihidroxidului feric de la suprafață cu formarea $Fe(III)_{(aq)}$.

Pasul esențial în procesul de oxidare (transferul electronic) formal se desfășoară după un mecanism sferă interioară. Ligandul S^{2-} este *deosebit*. El nu este numai o simplă punte între doi atomi de fier, ci el de asemenea asigură transferul electronic prin intermediul orbitalilor π^* și acționează ca partea reducătoare a piritei. De notat că acest mecanism permite fierului piritic să rămână în starea +II, formându-se $S_2O_3^{2-}$, deoarece legătura S-S care se formează în primul intermediar este puternică (Figurile 7B și 8). De asemenea sursa de oxigen pentru speciile sulfoxi formate la oxidarea FeS_2 este constituită de apă. Acest lucru a fost demonstrat experimental de către TAYLOR ș.a. (1984a, b) folosind izotopi ai oxigenului.

În studiile lui McKIBBEN și BARNES (1986), MOSES ș.a. (1987) și WIERSMANA și RIDSMTID (1984) s-a găsit că etapa determinantă de viteză pentru oxidarea FeS_2 prin Fe(III) este reacția superficială. Mecanismul propus aici demonstrează clar o reacție de transfer electronic superficială. Etapa determinantă de viteză pentru oxidarea FeS_2 este cea în care se formează o punte de ligand (persulfido) între doi atomi de fier, unul din soluție iar celălalt în faza solidă (FeS_2). Cinetica globală pare a fi ori de ordinul zero ori de ordin mare, cu o constantă de viteză mare în raport cu concentrația reactanților. Mecanismele sferă interioară după care se realizează transferul electronic între două metale de-a lungul punții de liganzi sunt în general de ordinul doi, datorită prezenței în soluție a ambilor reactanți. Timpul de reacție pentru cazul unui mecanism sferă interioară poate fi scurt, constanta de viteză fiind mare, și ia valori în intervalul 10^{-3}-10^{5} mol^{-1} s^{-1} (PURCELL și KOTZ, 1980; TAUBE, 1984).

Așa cum se arată mai sus, legătura S-S din puntea de ligand persulfido, întârită, (III și Fig. 8) este probabil forța majoră ce conduce la oxidarea FeS_2. De asemenea, reducerea Fe(III) (d^5) la Fe(II) (d^6) nu conduce la o destabilizare a energiei orbitalilor moleculari (HUHEEY, 1983). Se pare că orice oxidant, care poate întări legărura S-S prin acceptarea electronului π^* din S_2^{2-} în propriul să orbital vacant π sau π^*, poate să oxideze pirita. Astfel, oricare oxid metalic cu orbitalii $t_{2g}(\pi)$ parțial ocupați (de exemplu MnO_2) și compușii organici nesaturați cu nivele π^* pot să oxideze pirita. Oxidarea piritei poate fi considerată un proces obișnuit, care decurge în general ușor, iar existența ei în sistemele naturale nu trebuie să ne surprindă. Acest tip de mecanism poate fi de ajutor în explicarea formării straturilor de minereuri de fier prin oxidarea piritei în decursul unei perioade de timp de nivel geologic. Medierea microbiologică a reacției, care este în general considerată

rapidă, va conduce la o sporire a procesului chimic asigurând un contact eficient, care ușurează trecerea reactanților în produși.

III.2. Mecanismul de degradare oxidativă prin oxigen molecular

În cazul oxigenului, datele cinetice disponibile pentru oxidarea piritei arată că este vorba despre un proces mai lent decât în cazul Fe(III) (SINGER și STUMM, 1970; MOSES ș.a., 1987). Acest lucru nu este surprinzător dacă este privit în lumina orbitalilor disponibili. Așa cum se observă în Fig. 7C., O_2 este paramagnetic și are orbitalii π^* parțial ocupați (Fig. 7). Astfel, O_2 ar putea accepta un electron din orbitalul π^* al grupării S_2^{2-} cu formarea unui complex Fe-S-S-O-O similar cu III. Oricum, există două motive principale ce explică mica viteză de oxidare a piritei cu oxigen. Întâi, O_2 nu are orbital σ vacanți de energie coborâtă și simetrie corespunzătoare pentru a putea accepta electroni de la atomul S_B din I și astfel să formeze un complex intermediar Fe-S-S-O-O. O_2 nu poate să formeze o legătură σ puternică la suprafața piritei în starea de tranziție așa cum formează Fe(III), proces prin care acesta din urmă pierde un ligand (Ec. (11)). Oxigenul nu se poate atașa piritei printr-un proces de chemosorbție. În al doilea rând, O_2 (Fig. 7C) va deveni O_2^- (Fig. 7B) prin transferul unui electron din orbitalul π^* (HOMO) al S_2^{2-} în orbitalul π^* (LUMO) al O_2, iar ordinul său de legătură scade de la 2 la 1,5. Câștigul de stabilitate al legăturii S-S va fi astfel anulat de pierderea de stabilitate a legăturii O-O. Fig. 10. prezintă intermediarul adecvat în cazul oxidării piritei prin intermediul oxigenului molecular.

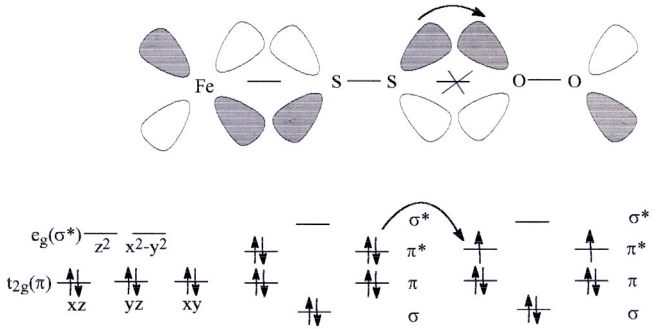


Fig. 10. Intermediarul propus (cu diagrama de orbitali) a se forma între suprafața FeS_2 și oxigenul molecular în cazul unui aranjament liniar al atomilor. De notat că nu apare o legătură σ între oxigenul molecular și sulful terminal din FeS_2. Figura prezintă direcția de transfer electronic.

Notăm că în acest aranjament sistemul π al oxigenului și S_2^{2-} este liniar și va permite interacția și transferul electronic. Astfel, adsorbția O_2 la suprafața piritei devine posibilă. Acest proces de suprafață este în concordanță cu datele experimentale ale lui GOLDHABER (1983) și McKIBBEN și BARNES (1986).

Produsul inițial al oxidării piritei prin intermediul oxigenului ar trebui să fie tiosulfatul, care va reacționa lent cu O_2, conducând la formarea politionaților și sulfatului. Acest fapt a fost demonstrat de către GOLDHABER (1983) că apare în domeniul de pH 6-9. Tiosulfatul se va descompune la sulfat când Fe(III) este prezent în sistem, în condiții acide (pH≤2), așa cum a arătat McKIBBEN și BARNES (1986) sau WIERSMA și RIDSTIDT (1984). Numai în prezența oxigenului drept oxidant, compuși de tipul sulfoxi vor fi predominanți deoarece O_2 nu oxidează tiosulfatul așa de rapid precum Fe(III).

III.3. Acțiunea reducătoare a cromului bivalent

ZHABINA și VOLKOV (1978) au realizat reducerea cu $Cr(H_2O)_6^{2+}$ a piritei la H_2S pentru a determina prezența FeS_2 în sedimentele marine. Mecanismul de reducere a pritei cu Cr(II) se va prezenta într-o manieră similară oxidării FeS_2 cu Fe(III). În această situație ne vom referi la intermediarul I. S_B are o singură pereche de electroni labilă care poate fi donată complexului $Cr(H_2O)_6^{2+}$ pentru a forma intermediarul XII.

(XII)

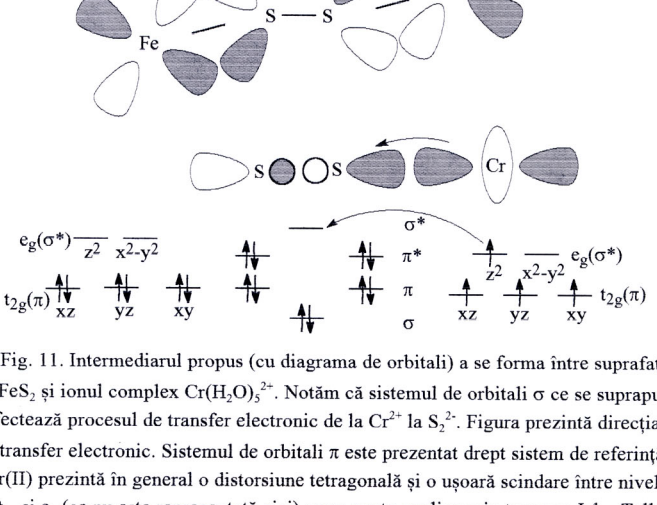
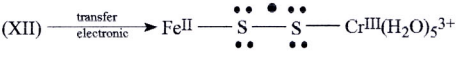


Fig. 11. Intermediarul propus (cu diagrama de orbitali) a se forma între suprafața FeS_2 și ionul complex $Cr(H_2O)_5^{2+}$. Notăm că sistemul de orbitali σ ce se suprapun afectează procesul de transfer electronic de la Cr^{2+} la S_2^{2-}. Figura prezintă direcția de transfer electronic. Sistemul de orbitali π este prezentat drept sistem de referință. Cr(II) prezintă în general o distorsiune tetragonală și o ușoară scindare între nivelele t_{2g} și e_g (ce nu este reprezentată aici) ce se poate explica prin teorema Jahn-Teller (COTTON și WILKINSON, 1980).

Cr(II) este un ion d^4 cu structura $t_{2g}^3 e_g^1$. În teoria orbitalilor moleculari, orbitalii t_{2g} sunt orbitali π, iar orbitalii e_g sunt orbital σ^* (HUHEEY, 1983). Transferul electronic se produce de la un orbital σ^* al Cr(II) (HOMO) la unul σ^* al S_2^{2-} din punte (LUMO).

Fig. 11 arată intermediarul potrivit pentru reducerea piritei cu Cr(II). Legătura S-S din punte își reduce ordinul de la 1,0 la 0,5 (S_2^{2-} trece în S_2^{3-}) și devine mai slabă. În structura intermediarului XIII se observă aranjamentul orbitalilor din S_2^{3-}. Atacul acid asupra legăturii S-S slăbite conduce la formarea H_2S. Procesul global este reprezentat de Ec. (18) și Ec. (19)



(XIII) (18)

$$(XIII) + Cr(H_2O)_5^{2+} + 4H_3O^+ \rightarrow Fe(II) + 2H_2S + 2Cr(H_2O)_6^{3+} \quad (19).$$

Posibilul motivul al formării intermediarului ar putea fi apariția Cr(III) (t_{2g}^3), care are o energie de stabilizare a orbitalilor moleculari mult mai mare decât cea a Cr(II) ($t_{2g}^3 e_g^1$). Această reducere se realizează în condiții experimentale mult mai energice (reflux și acidifiere), spre deosebire de oxidare care se realizează la temperatura ambiantă. Aceste condiții sunt necesare pentru a ușura ruperea legăturii S-S din pirită în timpul reducerii cu Cr(II).

IV. Degradarea pirotinei în condiții acide

Deși degradarea oxidativă a pirtei a fost studiată în detaliu (LOWSON, 1982; WIERSMA și RIMSTIDT, 1984; McKIBBEN și BARNES, 1986; MOSES ș.a., 1987), mecanismul și cinetica procesului de degradare a pirotinei sunt puțin înțelese. Cele câteva studii realizate pentru oxidarea pirotinei indică o semnificativă diferență între viteze și produșii de reacție ai oxidării pirotinei în comparație cu pirita (STEGER, 1982). Cercetările făcute asupra oxidării piritei au demonstrat că fierul feric reprezintă un oxidant important (WIERSMA și RIMSTIDT, 1984; McKIBBEN și BARNES, 1986; MOSES ș.a., 1987). În schimb, nu există detalii în legătură cu procesul de oxidare al pirotinei cu fier feric. Există de asemenea insuficiente studii detaliate despre efectul diferitelor structuri care apar în cazul pirotinei asupra vitezelor de oxidare.

Pirotina are o structură de NiAs dezordonată (WARD, 1970) care rezultă din compoziția ei nestoechiometrică, $Fe_{1-x}S$, unde x variază de la 0 (adică FeS) la 0,125 (adică, Fe_7S_8). Diverse alte structuri intermediare pot fi Fe_8S_9, Fe_9S_{10} și $Fe_{10}S_{11}$. Compusul cu cea mai mare deficiență în fier, Fe_7S_8, are o simetrie monoclinică, pe când intermediarii și FeS au structuri hexagonale și respectiv ortorombică. ORLOVA ș.a. (1988) notează că pirotina hexagonală este mult mai reactivă decât pirotina monoclinică. În orice caz, pirotina există rar ca mineral cu o singură fază, ea apare de obicei ca un amestec de faze hexagonale și monoclinice. Unii autori susțin că viteza de oxidare a pirotinei tinde să crească odată cu creșterea raportului S:Fe din structura ei. Elemente ca Ni, Co, Cu și Mn s-au găsit în structura pirotinei în calitate de elemente urmă care substituie fierul (ARNOLD, 1967). Problema conținutului metalelor urmă din structura pirotinei rămâne nerezolvată și

necuantificată. Se observă că din probele de pirotină monoclinică, acelea cu un mai mare conținut de metale urmă, se oxidează mai încet decât probele de pirotină cu un conținut mai mic de metale urmă. Acest fapt poate fi legat fie de solubilitatea mai mică a fazelor solide fie de tendința scăzută de oxidare a constituienților urmă. Pe lângă structura cristalină și conținutul de metale urmă, suprafața specifică poate fi de asemenea un factor care poate să controleze cinetica reacției atât pentru pirită (WIERSMA și RIMSTIDT, 1984; McKIBBEN și BARNES, 1986; MOSES și HERMAN, 1991) cât și pentru pirotină.

Studii de genul celui realizat de către THOMAS ș.a. (1998) includ procese de dizolvare oxidativă și neoxidativă a pirotinei ($Fe_{1-x}S$). Pirotina, după cum s-a spus, este o monosulfură de fier nestoechiometrică, are o compoziție care presupune un exces de sulf față de fier. Studiile prin spectroscopie fotoelectronică de raze X ale lui BUCKLEY și WOODS (1985), PRATT ș.a. (1994a) și MYCROFT ș.a. (1995) arată că atunci când se expune în aer umed, suprafața pirotinei se oxidează rapid pentru a forma un suprastrat de oxihidroxizi de fier(III) și mai apoi sulfat de fier. Oxidarea prelungită conduce la un substrat de polisulfură (S_n^{2-}) sărac în fier, datorat migrării speciilor de Fe spre suprafața pentru a reacționa cu oxigenul. Suprafața pirotinei oxidate devine stratificată cu un strat exterior de oxihidroxid feric care acoperă stratul interior bogat în sulf. Zona bogată în sulf tinde să ia locul vechii pirotine din interiorul granulelor. MYCROFT ș.a. (1995) realizează un profil de adâncime pentru pirotina oxidată în aer folosind rezultatele din spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS) și spectroscopia electronică Auger. Au fost identificate trei zone majore: *zona (A)*, zona exterioară extinsă până la o adâncime de 50 pm, care se compune din compuși Fe(III)-O (specile sulfoxi sunt de asemenea prezente în această regiune); *zona (B)*, această zonă se extinde de la adâncimea de 50 pm până la 350 pm și conține numai Fe și S (această zonă este bogată în

sulf în comparație cu stratul interior de pirotină); *zona (C)*, apare sub adâncimi de 350 pm, ea fiind constituită din pirotină. Există un întreg interval de valori pe care le poate căpăta x. Zonele cu valorile mari pentru x corespund straturilor cu deficiența cea mai ridicată în fier, care se află în zona de deasupra (aici avem compoziții asemănătoare polisulfurilor) până la valorile apropiate de cele din pirotină, corespunzătoare straturilor cu o deficiență mai scăzută în Fe, care se găsesc la adâncimi mai mari.

Valorile întâlnite în literatură pentru energiile de activare ale dizolvării pirotinei în condiții acide variază într-un larg domeniu de valori. INGRAHAM ș.a. (1972) au raportat valoarea de 29 $kJ \cdot mol^{-1}$ pentru dizolvarea în condiții anoxice la un pH mai mic de unu. Această valoare corespunde unei dizolvări controlate de procesele de difuzie. BUGAJSKI și GAMSJAEGER (1982) raportează o valoare de 60 $kJ \cdot mol^{-1}$ pentru dizolvarea pirotinei la pH 1 în mediu lipsit de oxigen.

Perioadele de inducție variază de la minute la mai multe ore și au fost întâlnite în timpul proceselor de dizolvare a pirotinei în condițiile barbotării unui curent de azot sau argon prin soluții de acid clorhidric sau sulfuric (SUBTAMANIAN ș.a., 1972; NICOL și SCOTT, 1978). Timpul de inducție, la tărie acidă dată, este foarte sensibil față de temperatură. Lucrarea lui THOMAS ș.a. (1998) descrie natura pasivării dizolvării pirotinei în condiții acide și mecanismul de dizolvare implicat. Analizele XPS s-au folosit pentru a determina natura speciilor de suprafață.

IV. 1. Factori care afectează durata perioadei de inducție

Rezultatele prezentate de către THOMAS ș.a. (1998) au fost selectate din mai multe experimente. Temperatura, concentrația acidului, extinderea oxidării materialelor de pornire și tipul de gaz barbotat (inert sau oxidant) au fost investigate în scopul determinării influenței lor asupra duratei perioadei de inducție a dizolvării pirotinei în acid percloric. În timpul perioadei de inducție, apare o perioadă lentă de eliberare în soluție a Fe în care nu se formează deloc, sau dacă se formează, apare în cantități foarte mici H_2S. Perioada de inducție este cel mai bine descrisă ca fiind o perioadă de inhibare a dizolvării pirotinei înainte de a începe producerea de H_2S și a se produce o creștere cu două ordine de mărime a vitezei de eliberare în soluție a Fe.

Temperatura, concentrația acidului și mărimea suprafeței expusă oxidării, influențează lungimea perioadei de inducție. Trebuie să notăm că în timpul perioadei de inducție se produc numai mici cantități de H_2S sau acest compus apare în cantități nedetectabile.

În cazul unei soluții 1M acid percloric, prin care se barbotează Ar (Fig. 12a) efectul creșterii temperaturii constă în eliminarea perioadei de inducție, peste temperatura de 40°C. Nu apare nici o perioadă de inducție în cazul unei soluții de concentrație 0,05M în acid (Fig. 12b), deși viteza de dizolvare se micșorează atunci când se micșorează temperatura.

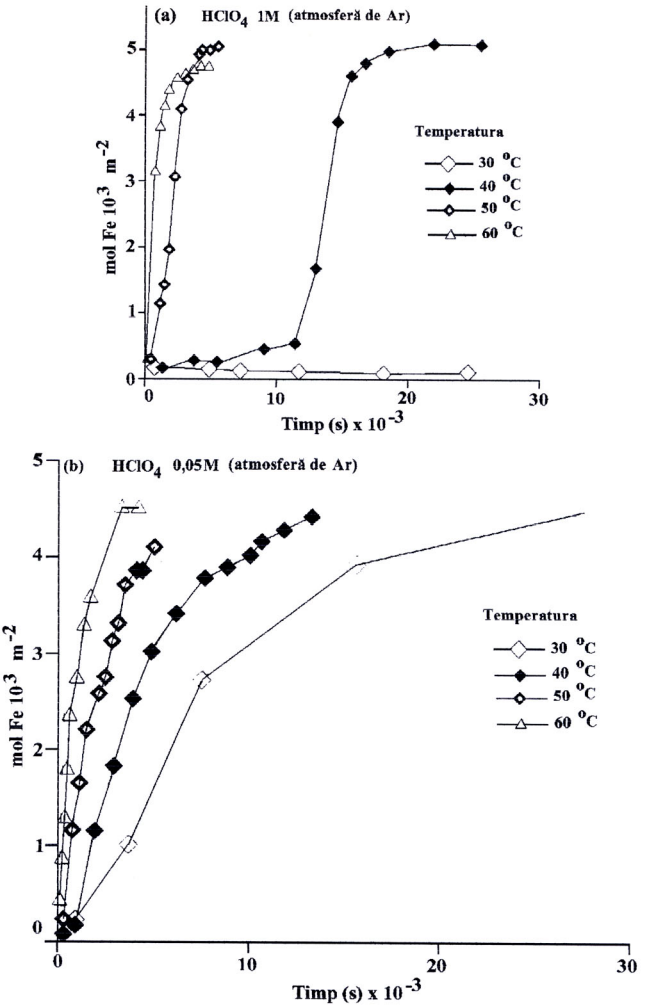
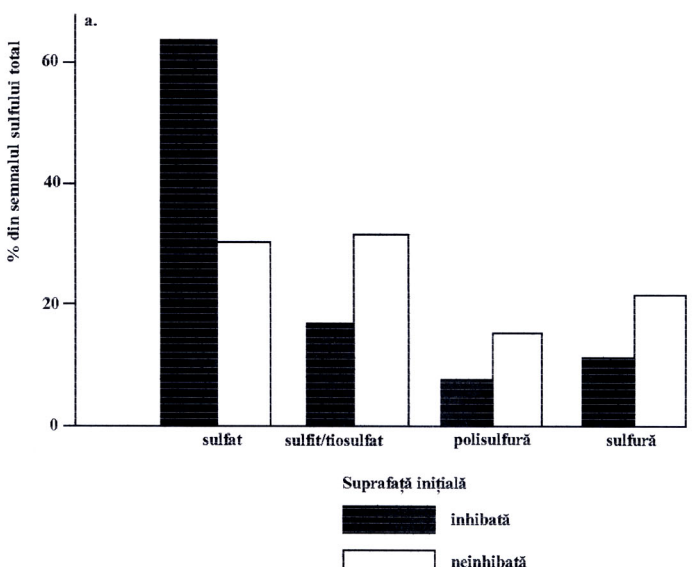


Fig. 12. Efectul tăriei acide și al temperaturii asupra vitezei de dizolvare a pirotinei sintetice. (a) Cazul unei soluții 1M $HClO_4$ prin care se barbotează un curent de argon. (b) Cazul unei soluții 0,05M $HClO_4$ prin care se barbotează un curent de argon.

Cantitatea de material oxidat de pe suprafața pirotinei constituie de asemenea un factor determinant. Această cantitate s-a măsurat direct folosind tehnica XPS. O comparație pe materiale identice, dar prelucrate diferit, s-a realizat într-o soluție de $HClO_4$ 1M la 40°C. Pirotină sintetică dintr-un container proaspăt deschis are o perioadă de inducție mai scurtă de 1 min. (probă neinhibată) în comparație cu perioada de peste 2 h (probă inhibată) pentru materialul natural care a avut o anumită perioadă de expunere la aer (timpul necesar măcinării). Analizele XPS ale suprafeței acestor materiale arată a fi nu numai oxidate dar și că gradul de oxidare al probelor cu perioadă de inducție mai mare este și el mai mare. Această oxidare suplimentară se realizează atât pentru S (Fig. 13a) cât și pentru Fe (Fig. 13b).



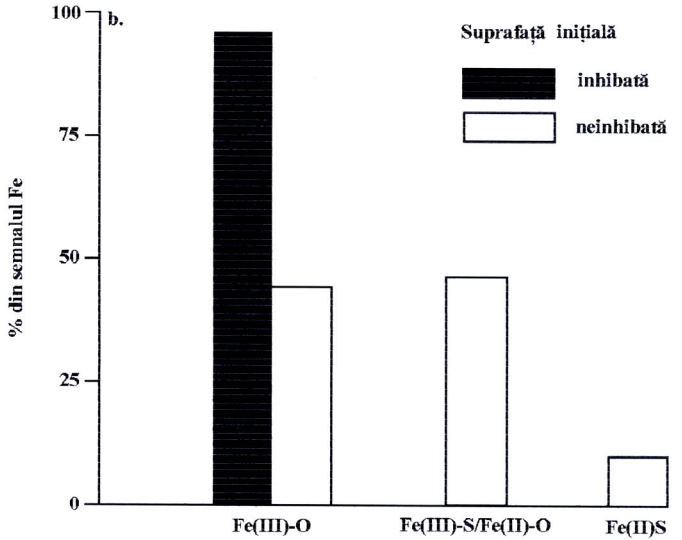


Fig. 13. (a) Analizele XPS ale suprafeței inițiale a probelor de pirotină care au fost expuse unei soluții prin care s-a barbotat argon fie cu imediata producere a H_2S (dizolvare neinhibată) fie cu o producție diminuată de H_2S (dizolvare inhibată). Starea chimică a sulfului superficial; obținută din analiza picului S(2p). (b) Analizele XPS realizate cu același scop ca la punctul (a). Starea chimică a fierului de la suprafață; obținută din analiza picului Fe(2p).

Efectul temperaturii asupra perioadei de inducție a fost mult mai bine corelat în studiile în care s-a barbotat un curent de Ar printr-o soluție de $HClO_4$ 0,1M. La fiecare temperatură (Fig. 14a, b), a existat o eliberare a speciilor cu Fe și S în soluție în primele 30 s. Fig. 14a, b prezintă un aflux al speciilor cu sulf în soluție la 40°C.

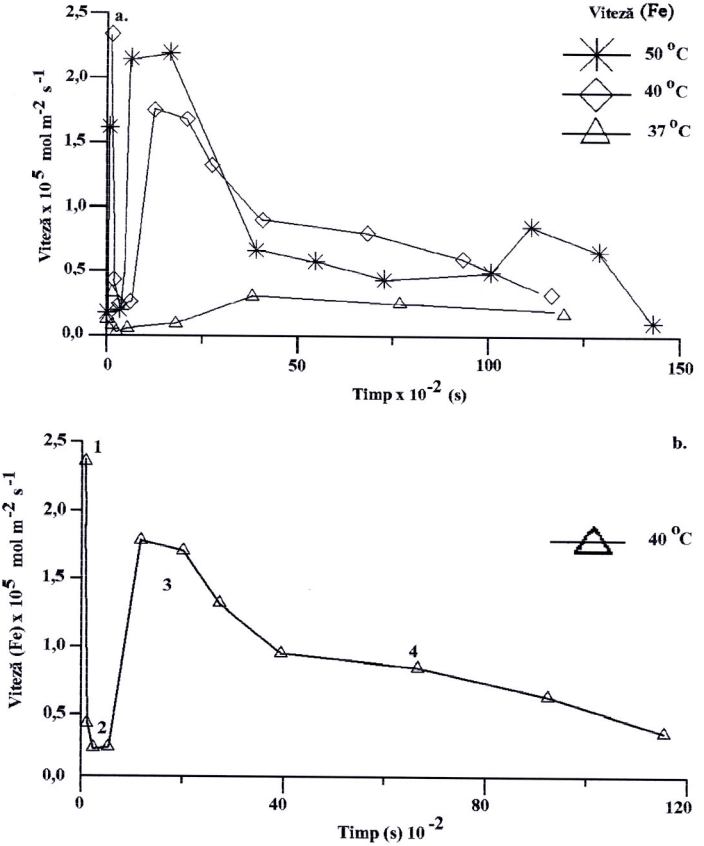


Fig.14. (a.) Influența temperaturii soluției asupra dizolvării pirotinei sintetice în cazul barbotării unui curent de argon. (b.) Graficul corespunzător temperaturii de 40°C în care s-a făcut și marcarea celor patru etape ale dizolvării.

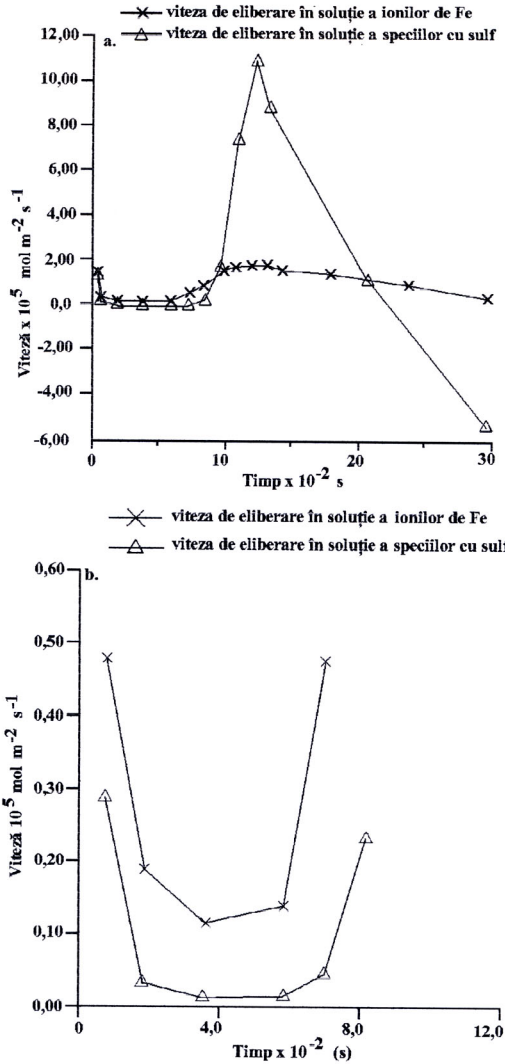


Fig. 15. (a.) Compararea vitezelor de eliberare în soluție a speciilor fierului și sulfului în cazul barbotării unui curent de argon pentru o concentrație de 0,1 M $HClO_4$ la 40°C (0-30)·10^2 s. (b.) Varianta extinsă a figurii (a.) pe domeniul (0,6-12)·10^2 s.

IV.2. Dizolvarea pirotinei la 40°C

Durata perioadei de inducție scade dramatic între 37 și 40°C (Fig. 14.a). La 37°C, nu se produc cantități măsurabile de H_2S pe întreaga durată a degradării. Comportamentul de la 40°C (Fig. 14b) indică patru stadii: (1) un aflux inițial de Fe și S în soluție, într-un timp mai scurt de 1 min. (60 s); (2) o perioadă de inducție de mai puțin de 10 min. ($6 \cdot 10^2$ s); (3) o perioadă de dizolvare rapidă, al cărei început coincide cu debutul producerii H_2S și etapa (4). Dizolvarea rapidă durează cca. 20 min. ($12 \cdot 10^2$ s) înainte de scăderea puternică a vitezei de dizolvare. În etapa (4) viteza de dizolvare a sistemului scade (acompaniată de scăderea producției de H_2S), iar perioada se întinde pe o lungime de cca. 120 min. ($70 \cdot 10^2$ s), viteza de la 40°C a fost similară celei de la 37°C.

Fig. 15a și în particular reprezentarea extinsă pe perioada de timp $(0,6\text{-}12) \cdot 10^2$ s din Fig. 15b, arată că la 40°C, în timpul perioadei de inducție, viteza de eliberare a speciilor cu sulf în soluție este mai mică decât cea a speciilor cu Fe. Raportul

vitezele de eliberare a speciilor cu Fe : vitezele de eliberare a speciilor cu sulf

crește de la 1,7:1 la $0,6 \cdot 10^2$ s la 10:1 la $7 \cdot 10^2$ s (17 min.) (Fig. 15a), fapt ce coincide cu începutul producerii H_2S și sfârșitul perioadei de inducție. Există apoi o eliberare rapidă a speciilor cu sulf, HS^- sau H_2S în soluție, viteza fiind mai mare decât cea corespunzătoare eliberării Fe. În consecință concentrația speciilor cu sulf urcă rapid apoi începe să scadă puternic (apariția unei viteze negative) datorită pierderilor de H_2S gazos.

IV.3. Dizolvarea neoxidativă a pirotinei

Dizolvarea neoxidativă se produce când ionii S^{2-} de la suprafața sulfurii metalice sunt expuși unor condiții acide. În cazul pirotinei reacția care se produce este

$$FeS + 2H^{+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S \quad (20)$$

Situația este analoagă dizolvării oxizilor ionici metalici cu proprietăți semiconductoare, unde metalul este eliberat în soluție și se obține apă (SEGALL ș.a., 1988). Valoarea de 98 $kJ \cdot mol^{-1}$ pentru energia de activare indică o reacție de suprafță, controlată de un mecanism ce implică un proces de protonare a ionilor sulfură de la suprafață, adică

$$>S^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons >SH^{-} \quad (21)$$

$$>SH^{-} + H^{+} \rightleftharpoons H_2S \quad (22)$$

Aceste două procese sunt procesele determinante de viteză.

Orice porțiune în care apare o zonă cu deficiență în fier, expusă prin îndepărtarea stratului exterior de oxihidroxid și specii sulfoxi, va conține regiuni cu polisulfură. Acestea pot suferi un proces de oxidare. Fierul va continua să fie îndepărtat din zona bogată în sulf (zona B); părăsirea suprafeței de către fier conduce la o îmbogățire în sulf. Astfel proporția de suprafață pe care o ocupă sulfura scade, ceea ce conduce la o scădere a cantității de H_2S eliberat, acompaniată de scăderea vitezei de reacție. JONES ș.a. (1992) arată că restructurările din zona de suprafață se produc cu creștrea cantității de sulf.

IV.4. Energia de activare

Pentru cazul dizolvării pirotinei într-o soluție 0,1M $HClO_4$ prin care se barbotează argon (perioada de abundentă dizolvare a Fe din primele 30 s este ignorată), prin reprezentarea grafică a minimului vitezei din timpul perioadei de inducție funcție de 1/T se obține o dreaptă în domeniul temperaturilor cuprinse între 5 și 30°C, iar energia de activare are valoarea de 25 $kJ \cdot mol^{-1}$. Dacă se reprezintă maximul vitezelor de dizolvare obținute (după perioada de inducție) în raport cu 1/T se obține o dreaptă pentru intervalul 30-50°C, iar pentru energia de activare valoarea de 110 $kJ\ mol^{-1}$.

Datele obținute pentru dizolvarea pirotinei sintetice într-o soluție de 1M $HClO_4$ și 0,05M $HClO_4$ (Fig. 12) conduc la o energie de activare de 71 $kJ \cdot mol^{-1}$. Dacă se utilizează aceste valori ale energiilor de activare apar evidente două mecanisme distincte: unul controlat de procesele de difuzie (dizolvarea lentă) și cel de-al doilea controlat de un proces chimic.

IV.5. Degradarea oxidativă a pirotinei

În timpul dizolvării oxidative a pirotinei, fierul părăsește structura cu o viteză mult mai mare decât sulful, ceea ce conduce la o îmbogățire a stratului superficial în sulf (PRATT ș.a., 1994a). Vacanțele din rețea permit fierului să difuzeze spre suprafață și să părăsească structura. Astfel, cinetica dizolvării fierului este controlată de procesul de difuzie. Acest fapt este dovedit de valoarea de 21 $kJ \cdot mol^{-1}$ obținută pentru energia de activare și de relația liniară dintre viteză și $t^{1/2}$ (Fig. 16).

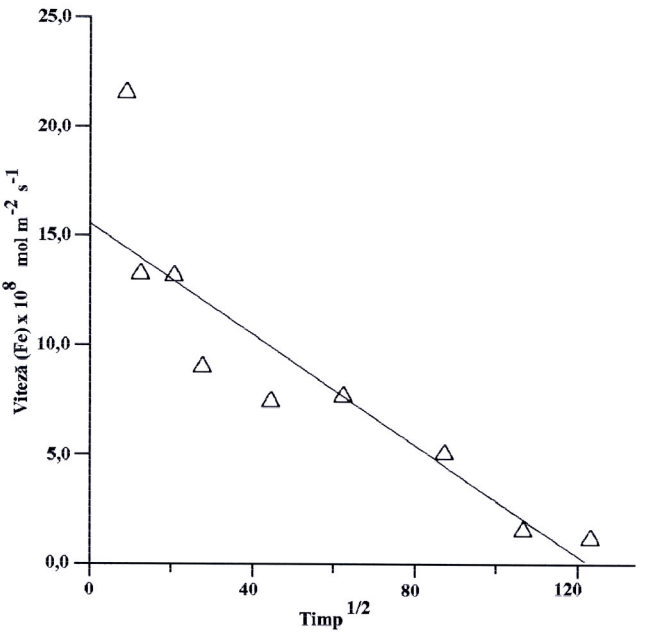


Fig. 16. Dependența viteză eliberare în soluție a fierului - $t^{1/2}$. Această figură indică o viteză de reacție controlată de procese de difuzie.

Poate să apară o eliberare în soluție a Fe(II) din pirotină. PRATT ș.a. (1994a) au fost primii care au arătat directa dependență dintre Fe(III)-S din structura pirotinei și cantitățile de Fe(III)-S determinate din experimente.

Polisulfurile ($^-$S-S---S-S$^-$) pot fi găsite în substraturi sub forma acestor unități structurale (JONES ș.a., 1992). Astfel, în condițiile unui mecanism de dizolvare oxidativă, sulful părăsește mult mai ușor suprafața decât speciile sulfoxi, adică:

$$\text{suprafață} >S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \qquad (23)$$

Ar trebui să notăm că acest proces poate să implice câteva specii intermediare.

Reacția de reducere poate să implice oxigenul dizolvat sau Fe(III) (rezultat din eliberarea de pe suprafața deja oxidată):

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (24)$$

$$2O_2 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons 4H_2O \qquad (25)$$

Mecanismul oxidativ conduce la formarea speciilor sulfoxi lucru confirmat și de lucrările lui BAILEY și PETERS (1976) și respectiv TAYLOR ș.a. (1984), care au arătat că oxigenul din sulfat provine din apă și nu din oxigenul dizolvat existent în timpul dizolvării piritei. Evidențele experimentale pentru fierul (III) ca agent oxidant al piritei provin din mai multe studii (WIERSMA și RINSTIDT, 1984; McKIBBEN și BARNES, 1986) precum și din lucrarea teoretică a lui LUTHER III (1987).

Reducerea stratului superficial de polisulfuri constituie o altă explicație a afluxului de specii sulfură care se obțin la temperaturi mai mari de 37°C, așa cum arată și Fig. 15a.

$$S_n^{2-} + 2(n-1)e^- \rightleftharpoons nS^{2-} \qquad (26)$$

Producția abundentă de S(II) sugerează că sulful este eliberat sub formă de HS^- sau H_2S. FeS se poate dizolva și într-o manieră neoxidativă în acord cu ecuația

$$FeS + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S \qquad (27).$$

NICOL și SCOTT (1979) arată că sulfurile nestoechiometrice de fier, cu deficiențe în fier, se dizolvă spontan *via* o dizolvare neoxidativă odată ce s-a realizat reducerea nestoechiometrică a FeS la un potențial catodic. Un neașteptat aflux de specii sulfură din soluție a fost găsit și de către RINKER ș.a. (1997) în timpul dizolvării marcasitei (FeS_2). Aici nu a putut fi confirmată prezența H_2S datorită lipsei unui detector.

Este posibil ca în experimentele raportate de către THOMAS ș.a (1998), eliberarea excesivă a Fe în raport cu speciile sulfură din structură va conduce la un exces de sarcină negativă pe stratul de suprafață, ceea ce face posibilă reducerea unor cantități de polisulfură odată ce cantitatea de sarcină negativă a ajuns la valoarea critică. O altă posibilitate este cea de reducere a suprafeței polisulfurii superficiale prin oxidarea Fe(II) din soluție

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad (28)$$

În fiecare din aceste cazuri, sulfura produsă va reacționa cu formarea speciilor HS^- și H_2S.

IV.6. Dizolvarea pirotinei preexpuse la aer în soluții de acid clorhidric

Plecând de la rezultatele experimentale obținute în cercetări precum ale lui BUCKLEY și WOODS (1985), PRATT ș.a. (1994a) și MYCROFT ș.a. (1995), care au demonstrat că la expunerea pirotinei în aer, suprafața acesteia suferă un complicat proces de oxidare cu formarea unor straturi cu compoziție specifică, s-a investigat efectul concentrației de acid clorhidric asupra lungimii perioadei de inducție a dizolvării unor probe de pirotină preexpusă la aer timp îndelungat (CHIRITA ș.a., 2000). Timpul de preexpunere a pirotinei la aer a fost de două săptămâni. Efectul acidului clorhidric 3M și 6M asupra vitezei de dizolvare a probelor de pirotină naturală este prezentat în Fig. 17a și b. În ambele cazuri apare o perioadă de inducție care este mai lungă în cazul dizolvării în soluție 6M. Figurile arată că la 65°C, în timpul perioadei de inducție, viteza de eliberare a speciilor cu Fe în soluție este mai mică. După această perioadă de inducție viteza de eliberare în soluție a fierului crește. Cele patru etape ale dizolvării probelor de pirotină preexpusă la aer, găsite și de THOMAS ș.a. (1998), pot fi identificate în Fig. 18a și b. Aceste rezultate ne indică faptul că mărirea concentrației acidului clorhidric conduce la o creștere a perioadei de inducție pentru solubilizarea pirotinei. Rezultatul este în concordanță cu măsurătorile făcute de către THOMAS ș.a. (1998), dar pentru tării acide mai mici. Solubilitatea scăzută a acestui strat face ca acțiunea directă a protonilor asupra ionilor sulfură

$$S^{2-} + 2H^{+} \rightleftharpoons H_2S \qquad (29)$$

să fie blocată fapt ce conduce la micșorarea vitezei de solubilizare.

Se confirmă existența unei perioade de inducție care se datorează stratului bogat în sulf de la suprafața pirotinei. Stratul prim, adică cel de oxihidroxizi ferici și de sulfați de fier se solubilizează relativ repede în condițiile date, ceea ce corespunde unei viteze mărite de eliberare în soluție a Fe în primele momente ale dizolvării. Aceasta corespunde primei etape notată cu I în Fig. 18a și 18b. Urmează apoi o perioadă cu o viteză mică de eliberare a fierului în soluție, datorată interpuneii unui strat de pirotină bogată în sulf, strat care are o solubilitate scăzută în soluția de acid clorhidric. Trebuie specificat faptul că aceste experimente s-au realizat în condiții anaerobe. Etapa cu viteza cea mai mare corespunde momentelor de după solubilizarea stratului bogat în sulf când se produce contactul direct al protonilor asupra pirotinei (Ec. (29)). Etapa finală, când viteza de eliberare a fierului în soluție scade, poate fi considerată rezultatul unui proces de creștere a activității particulelor de pirotină în raport cu acțiunea oxidantă a fierului feric din soluție, ceea ce conduce la îmbogățirea în sulf a granulelor și în consecință scăderea solubilității acestora.

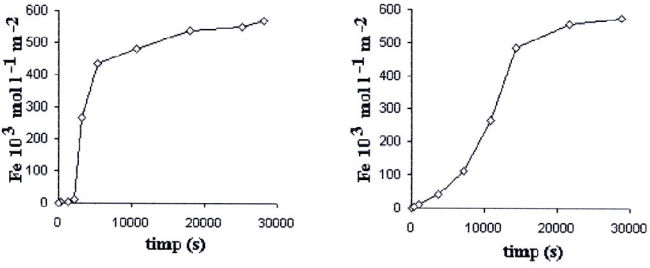


Fig. 17. Viteza de dizolvare a pirotinei naturale la temperatura de 65 °C în a. soluție de acid clorhidric 3M și b. soluție de acid clorhidric 6M.

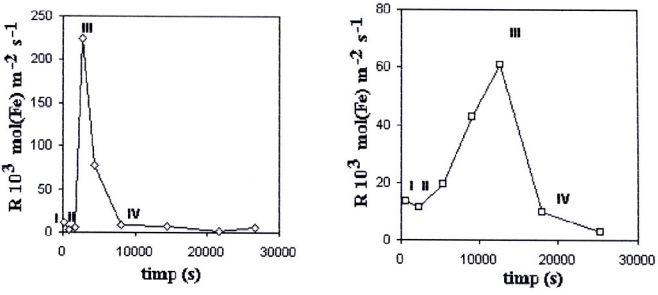


Fig. 18. Viteza de eliberare în soluție a speciilor cu fier la 65 °C într-o soluție de a. acid clorhidric 3M și b. soluție de acid clorhidric 6M.

IV.7. Dizolvarea pirotinei în condiții reducătoare. Efectul speciei Sn(II)

După cum am văzut în acest capitol, oxigenul din aer poate să formeze pe suprafața particulelor de pirotină straturi cu o mare deficiență în fier, care au un efect inhibitor asupra procesului de dizolvare a piroinei. Prezența în mediu a unor specii reducătoare (cum este specia Sn(II)) (BERDAN ș.a., 2000) poate să aibă un efect accelerator asupra procesului de dizolvare a $Fe_{1-x}S$.

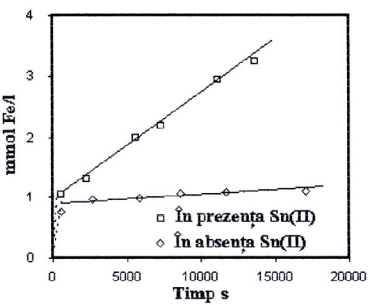


Fig. 19. Degradarea particulelor de pirotină la 65° C și la o concentrație a soluției de acid clorhidric de 0,1 M în prezența și în absența ionilor Sn(II).

Se observă în Fig. 19 cum viteza de dizolvare a pirotinei în mediu de HCl 0,1M la 65 °C, este mai mare în prezența ionilor Sn(II) decât în absența lor. Procesul care este responsabil de acest fapt poate fi considerat ca fiind reprezentat de reacția de reducere a speciilor Fe(III), rezultate în urma dizolvării stratului (zona A, vezi secțiunea IV.2.) de oxi/hidoxid feric

$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (30)$$

Astfel Fe(III), care apare în mod inerent în cazul probelor de pirotină care au presupus operații de pregătire prin măcinare, este responsabil de întreținerea

stratului (zona B) la o grosime constantă, care întrerupe contacul direct dintre ionii S^{2-} și ionii H^{+}.

Mecanismele dizolvării în prezența Sn(II) și în absența sa sunt redate în Fig. 20.

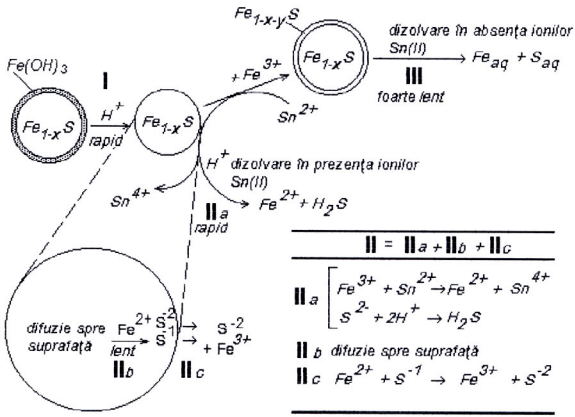


Fig. 20. Dizolvarea particulelor de pirotină în prezența (II) și absența (III) ionilor de staniu. I reprezintă procesul de dizolvare a stratului de oxi/hidroxid feric.

Bibliografie

Abel, E. (1951) *Monatsch. Chem.* **82,** 815-834.

Arnold, R.G. (1967) *Can. Mineral* **9,** 31-50.

Bailey, L.A., Peters, E., (1976) *Can. Met. Quart.* **15,** 333-334.

Basolo, F., Pearson, R.G. (1967) *Mechanisms of Inorganic Reactions: A study of metal complexex in solution*, 2nd ed.,Wiley, New York, p. 701.

Berdan, I., Chirita, P., Samide, A., (2000) *Anal. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi* S.Ch., t. VIII, **2,** ~~245-251.~~ 239 – 245 (2000).

Biegler, T., Swift, D.A. (1979) *Electrochim. Acta.* **24,** 415-420.

Bither, T.A., Bouchard, R.J., Cloud, W.H., Donahue, P.C., Siemons, W.J. (1968) *Inorg. Chem.* **7,** 2208-2220.

Blasius, E., Burmeister, W. (1959) *Z. Anal. Chem.* **168,** 1-15.

Buckley, A.N., Woods, R. (1985) *Appl. Surf. Sci.* **22/23,** 280-287.

Burns, R.G., Vaughan, D.J. (1970) *Amer. Miner.* **55,** 1576-1586.

Bugajski, J., Gamdjager, H. (1982) *Monat. Chem.* **113,** 1087-1092.

Chirita, P., Berdan, I., Ciuca, F., Cioatera, N. (2000) *Anal. Univ. Craiova* **XXIX**, (Lucrare acceptată pentru publicare).

Chirita, P., Rusu, O., Ciuca, F., Cioatera, N. (2000) *Anal. Univ. Craiova* **XXIX,** (Lucrare acceptată pentru publicare).

Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1980) *Advaced Inorganic Chemistry* 4th ed. Wiely, New York, p. 139.

Davis, R.E. (1958) *J. Amer. Chem. Soc.* **80,** 3565-3569.

Eggleston, C.M., Ehrhardt, J.J., Stumm, W. (1996) *Amer. Mineral.* **81,** 1036-1056.

Evangelou, V.P, Zhang, Y.L. (1995) *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **25,** 141-199.

Fava, A., Bresadola, S. (1955) *J. Amer. Chem. Soc.* **77,** 5729-5794.

Freiberg, J. (1975) *J. Colloid Sci.* **8,** 80-87.

Foss, O. (1958) *Acta. Chem. Scand.* **15,** 959-966.

Foss, O., Kringlebont, I. (1961) *Acta. Chem. Scand* **15,** 1608-1609.

Foss, O. (1961) *Acta. Chem. Scand* **15,** 1610-1611.

Goldhaber, M.B. (1983) *Amer. J. Sci.* **283,** 193-217.

Granger, M.B., Warren, C.G. (1969) *Econ. Geol.* **64,** 160-171.

Hayon, E., Treinin, A., Wilf, J. (1972) *J. Amer. Chem. Soc.* **94,** 47-57.

Hoffman, M.R. (1980) *Environ. Sci. Tech.* **14,** 1061-1066.

Huheey, J.E. (1983) *Inorganic Chemistry* 3rd ed., Harper and Row, New York, p. 737.

Ingraham, T.R., Parson, T.R., Cabri, L.J. (1972) *Canadian Metall. Quart.* **11,** 407-411.

Jones, C.F., LeCount, S., Smart, R. St. C., White, T. (1992) *Apli. Surf. Sci.* **55,** 65-85.

Lowson, R.T. (1982) *Chem. Rev.* **82,** 461-496.

Luther, G.W., Kostka, J.E., Church, T.M., Sulzberger, B., Stumm, W. (1992) *Mar. Chem.* **40,** 81-103.

Luther, G.W. III, Giblin, A., Howarth, R.W., Ryans, R.A. (1982) *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2665-2669.

Luther, G.W. III, Giblin, A., Varsolona, R. (1985) *Limnol. Oceanogr.* **30,** 727-736.

Luther, G.W. III, Church, T.M., Scudlark, J.R., Cosman, M. (1986) *Science* **232,** 746-749.

Luther, G.W. III (1987) *Geochim. Cosmochim. Acta* **51,** 3193-3199.

McKibben, M.A. Barnes, H.L. (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50,** 1509-1520.

Meyer, B., Peter, L., Spitzer, K. (1977) *Inorg. Chem.* **16,** 27-33.

Moses, C.O., Herman, J.S. (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta* **55,** 471-482.

Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Mills, A.L. (1984) *Talanta* **31,** 331-339.

Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.L. (1987) *Geochim. Cosmochim. Acta* **51,** 1561-1571.

Mycroft, J.R., Nesbitt, H.W., Pratt, A.R., (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta* **59,** 721-733.

Nicholson, R.V., Gillham, R.W., Reardon, E.J. (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta* **52,** 1077-1085.

Nicol, M.J., Scott, P.D. (1979) *J. South African Inst. Min. Metall.* **5,** 298-305.

Orlova, T.A., Stupnikov, V.M., Krestan, A.L. (1988) *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **61,** 2172-2177.

Peters, E. (1992) *Hydrometall.* **29,** 431-459.

Peiffer, S., Stubert, I. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* **63,** 3171-3182.

Pratt, R.A., Nesbitt, H.W., Muir, I.J. (1994a) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58,** 827-841.

Pratt, R.A., Nesbitt, H.W., Muir, I.J. (1994b) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58,** 5147-5159.

Purcell, K.F., Kotz, J.C. (1980) *An Introduction to Inorganic Chemistry* Saunders, Philadelphia, p. 637.

Richardson, P.E. (1995) *Mineral Surfaces* Chapman and Hall 261-297 p.

Rinker, M.J., Pratt, R.A., Nesbitt, H.W., (1997) *Amer. Mineral.* **82**, 900-912.

Schmidt, M. (1957) *Z. Anorg. Allg. Chem.***289**, 158-174.

Schroeter, L. (1961) *J. Pharm. Sci.* **50**, 891-901.

Segall, R.L., Smart, R.St. C., Turner, P.S. (1988) *Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials*, Elsevier, p. 527-576.

Singer, P.C., Stumm, W. (1970) *Scince* **167,** 1121-1123.

Smith, R.M., Martel, A.E. (1976) *Critical Stability Constants.* Plenum, New York, p. 68.

Steger, H.F. (1988) *Chem. Geol.* **35,** 281-295.

Stookey, L.L. (1970) *Anal. Chem.* **41,** 143-146.

Subtamanian, K.N., Statigakos, E.S., Jennings, P.H. (1972) *Canadian Metall. Quart.* **11,** 425-433.

Taube, H. (1984) *Science* **226,** 1028-1036.

Taylor, B.E., Wheeler, M.C., Nordstrom, D.K. (1984a) *Nature* **308,** 538-541.

Taylor, B.E., Wheeler, M.C., Nordstrom, D.K (1984b) *Geochim. Cosmochim. Acta* **48,** 2669-2678.

Thomas, J.E., Jones, C.F., Skinner, W.M., Smart, R. St. C. (1998) *Geochim. Cosmochim. Acta* **62,** 1555-1565.

Tossell, J.A. (1983) *Phys. Chem. Materials* **9,** 115-123.

Vaughn, D.J., Craig, J.R. (1978) *Mineral Chemistry of Metal Sulfides* Cambridge Univ. Press, Cambridge, p. 493.

Zhabina, N.N, Volkov, I.I. (1978) *Enviromental Biogeochemistry and Geomicrobiology Methods, Metals and Assessment*, Vol. 3, Ann Arbor Science Publ. p. 735-745.

Ward, J.C. (1970) *Pure and Appl. Chem.* **20,** 175-206.

Wiersmana, C.L., Rimstidt, J.D. (1984) *Geochim. Cosmochim. Acta* **48,** 85-92.

White, A., Handler, P., Smith, E.L. (1973) *Principles of Biochemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York. p. 1296.

Wells, A.F. (1975) *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., Oxford Univ. Press, London, p. 1095.

Woods, R. (1976) *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 9, Marcel Dekker, New York p. 1-162.